

THESES

présentées

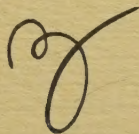
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR

par

F. LE MAITRE



1^{ère} THESE : Contribution à l'étude des transformations de phases dans les cuproaluminiums

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 novembre 1967 devant la Commission d'Examen

M. PIRONNEAU

Président

M. GOBIN

M. ROUXEL

M. BOUCHY

M. WEILL-COULY

} Examineurs

Membre à titre consultatif

THESES

présentées

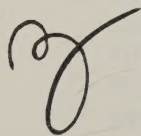
à la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes

pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR-INGENIEUR

par

F . LE MAITRE



1^{ère} THESE : Contribution à l'étude des transformations de phases dans les cuproaluminiums

2^{ème} THESE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 21 novembre 1967 devant la Commission d'Examen

M. PIRONNEAU

Président

M. GOBIN

M. ROUXEL

M. BOUCHY

M. WEILL-COULY

} Examineurs
Membre à titre consultatif

UNIVERSITE de NANTES

FACULTE DES SCIENCES

	Doyen	M. BRILLOUET	
	Assesseur	M. GARRIGUES	
Professeurs		MM. BRILLOUET	Sciences Mathématiques
		MOLINARO	
		PAUC	
		PETRESCU	
		PIRONNEAU	
		RAFFIN	
		RAVILLY	
		VIVIER	
		AVIGNON	Sciences physiques
		BOULLLOUD	
		COLLET	
		MEZENECV	
		MINN	
		MOUTON	
		DUNOYER	Sciences chimiques
		GOBIN	
		GRAFF	
		QUINIOU	
		WOJTKOWIAK	
		M ^{lle} DEBRAUX	Sciences biologiques
		MM. DUPONT	
		GARRIGUES	
		PIERI	
		SELLIER	
		OTTMANN	Sciences de la Terre
Maîtres de Conférences		MM. JOLIVET A.	Sciences Mathématiques
		LAMEAU	
		IBISCH, M.C. associé	
		BARDON	Sciences physiques
		GOUREAUX	
		GRANGE	
		GUEVEL	
		LASKAR	
		M ^{lle} OFFRET	
		MM. SULMONT	
		JOLIVET J.	Sciences chimiques
		MARTIN	
		POINTEAU	
		ROUXEL	
		TOURNOUX	
		AMOURIQ	Sciences biologiques
		M ^{lle} ASTIE	
		M ^{me} LE DOUARIN	
		MM. LE DOUARIN	
		CAVET	Sciences de la Terre
		FORESTIER	
	Secrétaire	M. PAILLET	

A mon Maître,

F. GOBIN

A mes Parents

A ma Femme

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes, sous la haute direction de Monsieur le Professeur F. GOBIN, Directeur du Laboratoire, à qui nous tenons à exprimer ici notre plus profonde gratitude.

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur PIRONNEAU, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique qui a bien voulu accepter la Présidence de notre Jury ainsi que Messieurs les Professeurs, membres de la commission d'examen.

Nous remercions également Monsieur P. WEILL-COULY, Ingénieur en Chef aux Forges et Fonderies d'Alliages de Haute Résistance, qui, outre les conseils et les renseignements qu'il nous a communiqués a bien voulu accepter de participer à la commission d'examen.

Que les personnes qui nous ont aidé par leur contribution ou par leurs conseils à entreprendre et développer cette étude trouvent ici notre plus profonde reconnaissance, particulièrement :

Messieurs C. MASCRE et D. ARNAUD du Centre Technique des Industries de la Fonderie.

Monsieur P. SORIN, Directeur des recherches à l'Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique.

Monsieur BARBERY, Ingénieur à la Société Tréfinmétaux.

Monsieur JEAN, Ingénieur à la Société Nantaise des Fonderies.

Et, nous ne voudrions pas oublier dans ces remerciements, tous les techniciens, chercheurs et élèves qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.

S O M M A I R E

-:-:-

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I - STRUCTURES DES CUPROALUMINIUMS

- 1,1 - Le diagramme d'équilibre cuivre-aluminium
- 1,2 - Les phases métastables

- CHAPITRE II - DETERMINATIONS STRUCTURALES DANS LES CUPROALUMINIUMS HYPOEUTECTOIDES ET HYPEREUTECTOIDES

- 2,1 - Méthodes d'investigation
- 2,2 - Analyse structurale des cuproaluminiums hypoeutectoïdes et hypereutectoïdes binaires.
- 2,3 - Etude structurale des cuproaluminiums complexes
- 2,4 - Structures micrographiques des martensites d'alliages binaires

- CHAPITRE III - INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS LES CUPRO-ALUMINIUMS

- 3,1 - Influence du fer
- 3,2 - Influence du nickel
- 3,3 - Influence du manganèse
- 3,4 - Conséquences de l'étude de l'influence séparée des éléments d'addition
- 3,5 - Détermination du titre fictif dans les cupro-aluminiums complexes industriels

- CHAPITRE IV - CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ECHAUFFEMENT

- 4,1 - Trempes isochrones
- 4,2 - Influence des éléments d'addition sur la cinétique des transformation de phases
- 4,3 - Applications aux alliages complexes industriels

- CHAPITRE V - DURCISSEMENT DANS LES CUPROALUMINIUMS

- 5,1 - Méthode - Essais
- 5,2 - Durcissement dans les cuproaluminiums industriels
- 5,3 - Observations micrographiques

- CHAPITRE VI - SIMILITUDES DANS LES TRANSFORMATIONS DE PHASES ET DANS LES DIFFERENTS ASPECTS MICROGRAPHIQUES ENTRE LES ACIERS ET LES CUPROALUMINIUMS

- 6,1 - Transformation perlitique
- 6,2 - Transformation bainitique
- 6,3 - Transformation martensitique
- 6,4 - Transformation sorbitique
- 6,5 - Globularisation de la phase δ_2 dans les cuproaluminiums

I N T R O D U C T I O N

-:-:-

Peu après la découverte de l'aluminium en 1854, Sainte-Claire Deville et Debray s'intéressèrent à un alliage ayant la couleur de l'or et la tenacité de l'acier : "Le bronze d'aluminium".

A ce terme impropre de bronze d'aluminium fut substitué par la suite le nom de cuproaluminium.

Avant 1870, les propriétés intéressantes de ces nouveaux alliages furent reconnues. Les cuproaluminiums de la première génération ont été utilisés pour les instruments de physique, les soupapes, les chaudières, les boulons, les écrous, les toiles métalliques, sans oublier les machines à trouser les timbres poste. Vers 1860, des essais de grande envergure furent entrepris aux Etats-Unis en vue de l'emploi pour les pièces de canon.

En 1900, Arthur Horns écrit : "Le bronze d'aluminium résiste mieux que la plupart des alliages de cuivre à l'action des agents chimiques, spécialement à l'eau de mer. La tenacité est celle de l'acier, la malléabilité est presque parfaite".

Ainsi, vers 1900, commença l'étude systématique de cet alliage, étude qui se poursuit actuellement dans tous les grands pays industriels.

En 1901, Guillet présente une note à l'Académie des Sciences sur les bronzes d'aluminium. Les années suivantes et pendant toute leur carrière de métallurgistes, Portevin et Chévenard découvrirent les propriétés générales et structurales de ces alliages.

Le nom de Durville reste toutefois le symbole du développement des cuproaluminiums, car cet alliage devint industriel, lorsque Durville vers 1910 inventa le procédé de la coulée basculante.

Pendant toute la première moitié de ce siècle, le développement des cuproaluminiums s'effectua essentiellement sous la forme de pièces moulées en alliages diphasés. Leur intervalle étroit de solidification entraînait une tendance prononcée à la retassure et un fort retrait de fonderie. De plus, un film d'alumine se formant à la surface du bain de fusion, obligeait à couler les lingots "sous la peau", en employant le système Durville de lingotière basculante. Cette méthode limitait toutefois la forme et la masse unitaire des ébauches à corroyer.

Récemment en France, Trapied a mis au point un procédé de coulée semi-continue de ces alliages par transposition du procédé Isomet de coulée des demi-produits en alliages légers. Il a ainsi redonné une nouvelle jeunesse à cette formule en la délivrant des plus lourdes sujétions de fonderie et en permettant la coulée économique d'ébauches très saines et de grandes masses unitaires.

La première partie de notre exposé consiste en une mise au point des connaissances actuelles sur les structures métallographiques rencontrées dans les cuproaluminium binaires.

Par la suite, nous étudions d'une manière systématique l'état structural des alliages binaires hypoeutectoïdes et hypereutectoïdes, et des alliages complexes alliés au fer, au nickel et au manganèse, pour différentes vitesses de refroidissement.

Le choix d'un grand nombre de nuances d'alliages nous a permis de dégager l'influence respective du fer, du nickel et du manganèse sur la cinétique des transformations de phases.

Nous avons mis en évidence le durcissement par revenu des cuproaluminiums par une étude systématique qui a permis de dégager les conséquences de la présence des éléments d'addition.

Enfin, nous avons considéré les similitudes pour les transformations de phases et les aspects micrographiques entre les aciers et les cuproaluminiums.

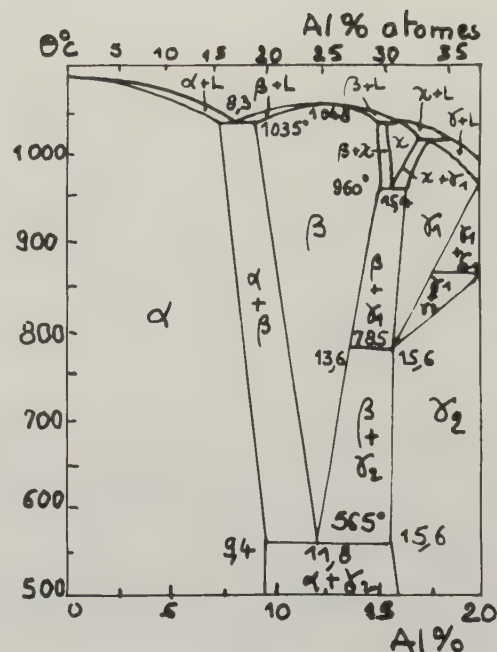
STRUCTURES DES CUPROALUMINIUMS

1,1 - LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE CUIVRE-ALUMINIUM -

Les déterminations les plus anciennes du diagramme d'équilibre cuivre-aluminium remontent aux travaux de H. de Chatelier, Heycock et Neville, Carpenter et Edwards.

Dès les années 1920-1939, la région du diagramme du côté du cuivre a fait l'objet, et ceci jusqu'à nos jours, d'une sorte de compétition internationale, compétition à laquelle prirent part les plus éminents métallurgistes de Grande-Bretagne, des Etats-Unis, de France, du Japon, d'Allemagne et de Russie.

Actuellement, si le diagramme est établi avec certitude dans les régions riches en cuivre et riches en aluminium, il n'en est pas de même dans les compositions moyennes de l'alliage où le tracé demeure encore incertain.



1,11 - Phase α

La phase α est une solution solide primaire isomorphe du cuivre, c'est-à-dire de système cristallin cubique à faces centrées.

Les paramètres du réseau cristallin varient à la température ordinaire, pour des teneurs en aluminium de 0 à 9 %, de 361 à 366 pm.

La solution solide α est malléable ; la dureté, la résistance mécanique et la résistance électrique augmentent avec la concentration en aluminium.

Cette phase est le siège d'un ordre à courte distance, et l'étude de ce phénomène dans les alliages binaires monophasés a retenu ces dernières années l'attention de plusieurs chercheurs étrangers (1) (2).

Des mesures de capacité calorifique ont été effectuées par une méthode calorimétrique différentielle, les différences de chaleurs spécifiques étant mesurées entre un étalon de cuivre et un échantillon de cuivre-aluminium.

Ainsi en chauffant à la vitesse de 2°C/mm un alliage Cu-Al à 15 at % d'aluminium, préalablement refroidi lentement, Matsuo et Clarebrough (1) ont constaté l'existence d'une chute marquée de cette différence de la capacité calorifique dans la zone de températures 226 à 290°C. Au-dessus de 290°C, cette différence de capacité calorifique redevient constante mais négative.

L'importance de cette chute, le domaine de température où elle se produit et la différence de capacité calorifique finale varient d'ailleurs avec la teneur en aluminium de l'alliage. Cette chute est attribuée à la disparition d'un ordre à courte distance. Mais le degré d'ordre peut augmenter avec certains traitements thermiques.

Par ailleurs, pour des alliages trempés à partir de différentes températures, on remarque deux augmentations de la différence de capacité calorifique, l'une au-dessous de 150°C et l'autre au-dessus de cette température.

Les modifications de capacité calorifique et les diminutions de la résistivité dans ces deux domaines de température, sont attribués à un rétablissement d'un ordre à courte distance, ce processus étant favorisé dans la première étape par la présence des lacunes consécutives à la trempe.

Matsuo et Clarebrough ont interprété sous la forme de degré de désordre et de concentration de lacunes maintenues par la trempe, les différences de comportement au recuit en relation avec la température de trempe et la composition.

Toutefois, très récemment, les auteurs russes, Panin et Fadin (2) ont mis en évidence d'autres phénomènes de ce genre qui semblent prouver que les transformations dans les solutions solides des cuproaluminiums ne sont pas seulement dues à l'établissement d'un ordre à courte distance. Ils ont émis la possibilité d'existence d'un ordre à longue distance imparfait.

Ainsi, ces phénomènes demandent encore à être approfondis et on peut dire que depuis l'observation en 1921 par Chévenard de "l'anomalie X" dans les cuproaluminiums monophasés α , anomalie qu'on devait reconnaître plus tard comme apparentée aux transformations ordre-désordre, un champ assez vaste d'investigations reste à défricher dans ce domaine.

1,12 - Phase β

À 1048°C, directement à partir du liquide, se forme la phase β de composition très voisine de la composition stoechiométrique Cu_3Al .

La phase β est une solution solide à réseau cubique centré de caractère métallique, malléable et conductrice, mais plus dure que la phase α lorsqu'elle existe à la température ambiante.

Le paramètre du réseau pour une teneur en aluminium de 11,3 % à 672°C est égal à 295 pm.

La phase β n'est stable qu'au-dessus de 565°C, elle donne naissance au-dessous de cette température à l'agrégat $\alpha + \delta_2$ par réaction eutectoïde.

Le palier eutectoïde à 565°C s'étend entre 9,4 % et 15,6 % d'aluminium. La composition eutectoïde correspond à 11,8 % d'aluminium.

Des variations de paramètre ont été observées dans la phase α après la décomposition eutectoïde. Ces variations seraient consécutives à une diminution de la teneur en aluminium d'échantillons ayant subi un vieillissement de plusieurs années (3).

Cependant, ces variations de paramètre sont contestées pour la phase α en équilibre avec la phase δ_2 (4).

1,13 - Phase δ_2

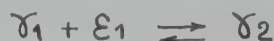
Centrée sur le composé Cu_9Al_4 , la phase δ_2 existe dans deux domaines distincts δ_1 et δ_2 (5).

1,131 - La phase δ_1 , stable seulement à haute température, se forme par réaction péritectique entre la phase χ et le liquide à 1022°C



Elle se transforme en phase δ_2 entre 780 et 870°C environ, par une réaction complexe.

1,132 - La phase δ_2 stable à basse température se forme par réaction périectectoïde à 873°C selon :



En fait d'après Collonge (5), trois phases de structures légèrement différentes et non séparées par des domaines diphasés apparaissent dans ce domaine. Toutes ces structures dérivent de la structure type laiton des phases δ_1 et δ_2 . On trouve :

a) La phase δ_2 (Cu_9Al_4) à maille cubique géante multiatomique (52 atomes) dite maille du laiton γ , de paramètre cristallin :

$a = 870 \text{ pm}$, stable de 31,3 at % Al à 35,3 at % Al.

Cette phase δ_2 de concentration électronique 21/13, stable à la température ordinaire et à caractère non métallique, a une mauvaise conductibilité, et de plus, elle est dure et très fragile.

b) La phase δ'_2 ($\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$) monoclinique avec 102 atomes par maille, stable de 35,3 at % Al à 38,2 at % Al.

c) La phase δ ($\text{Cu}_{30}\text{Al}_{20}$) de structure inconnue, stable entre 38,1 at % Al et 40,9 at % Al. Elle se formerait d'après Hansen (6) par réaction péritectique entre δ_2 et ϵ_2 à 686°C.

1,14 - Réaction péritectoïde. phase α_2

Les travaux de ces dernières années ont abouti à une modification du diagramme binaire par la découverte d'une nouvelle phase, due à une réaction péritectoïde entre les phases α et δ_2 .

Cette phase, stable, a été nommée en premier lieu χ par West et Thomas et plus récemment α_2 par Jewett et Mack (7). Cette dénomination α_2 est d'ailleurs plus heureuse, car le sigle χ peut prêter à confusion, étant donnée l'existence d'une autre phase de même appellation dans une région différente du diagramme.

Cette phase aurait une structure cubique à faces centrée comme α , la différence entre les valeurs des paramètres des deux réseaux étant de 2,2 pm.

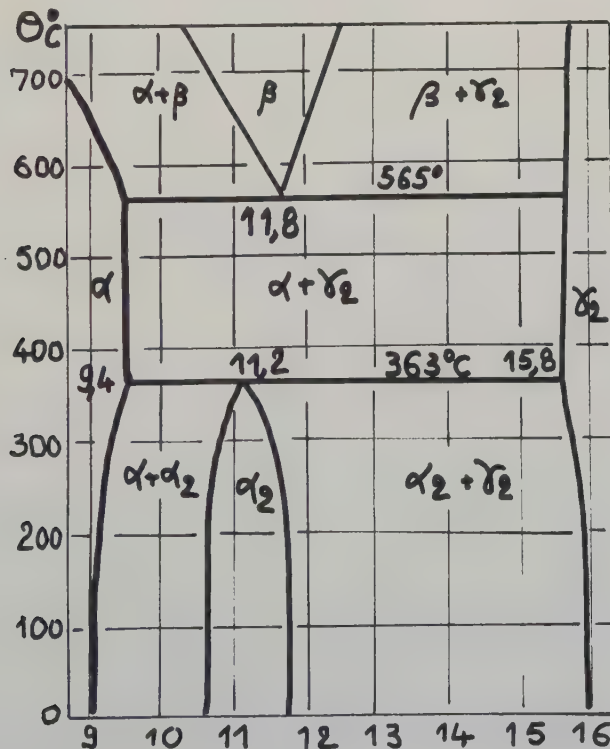


Diagramme d'équilibre Cu-Al révisé par Jewett et Mack pour les basses températures.

La réaction péritectoïde $\alpha + \delta_2 \rightleftharpoons \alpha_2$ est très lente, puisque la structure α_2 n'est obtenue qu'au bout de 10 jours de revenu à 350°C d'une martensite β_1 (voir phases métastables) correspondant à un alliage de composition 11,86 % Al, et ce n'est qu'au bout de 100 jours que la transformation atteint 90 %.

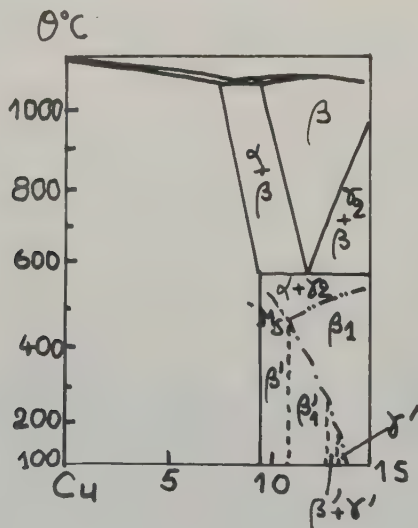
1,2 - PHASES METASTABLES -

La décomposition de β en eutectoïde est très lente et nécessite une vitesse de refroidissement inférieure à 2°C/mn. Si la vitesse de refroidissement est supérieure à 7°C/mn, la phase β subit des transformations brusques du type martensitique, donnant naissance aussi à des phases intermédiaires.

Lors d'un refroidissement supérieur à 7°C/mn, on peut distinguer les phases métastables suivantes (8) :

- la phase β_1 , de structure cubique centrée ordonnée, de paramètre égal à 584 pm à 350°C pour une teneur en aluminium de 11,9 %.
- la phase β' , de structure cubique à faces centrées très déformée.
- la phase β'_1 , de structure quadratique ordonnée de paramètres $a = 367,6$ pm $c = 735,2$ pm pour une teneur en aluminium de 11,86 %.
- la phase δ' , de structure orthorhombique ordonnée, de paramètres $a = 451$ pm, $b = 520$ pm et $c = 422$ pm, pour une teneur en aluminium de 13,6 %.

Swann et Warlimont (8) ont dressé les domaines d'existence des phases métastables et superposé le diagramme d'équilibre et le diagramme des phases métastables.



D'après Swann et Warlimont

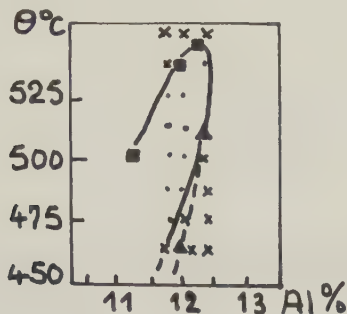
— — — — — MS pour $\beta', \beta'_1, \delta'$
 — — — — — " — — — — — $\beta \rightarrow \beta_1$

1,21 - Transformation $\beta \rightarrow \beta_1$

La transformation $\beta \rightarrow \beta_1$ a lieu pour des teneurs en aluminium supérieures à 10,5 % au-dessous de la température eutectoïde 565°C, les phases β et β_1 étant métastables.

La relation entre les deux phases peut être représentée par un diagramme d'équilibre dans lequel on aura trois régions β , $\beta + \beta_1$, β_1 (9) (10).

La transformation de β en β_1 a lieu par germination et croissance. Le nombre de germes formés est grand et il y a une germination préférentielle aux joints des grains.



Limites de composition de température de la coexistence de β et β_1

x pas de $\beta + \beta_1$ } d'après R.G. Cope
 • $\beta + \beta_1$

limite de $\beta + \beta_1$ côté β } d'après
 limite de $\beta + \beta_1$ côté β_1 } Lloyd Thomas

Les germes grossissent en nodules ayant la forme d'une rosette, contrairement à la plupart des précipités à l'état solide qui présentent une orientation préférentielle en liaison avec le réseau de la phase-mère, ce qui donne l'aspect caractéristique en aiguille.

L'énergie interfaciale entre β_1 et β est donc probablement petite. En combinant ce résultat avec le fait que la germination est importante à l'intérieur des grains, on peut supposer que les réseaux des deux phases sont semblables.

Les aiguilles de martensite s'étendent indifféremment à travers les zones de β ou β_1 et s'arrêtent seulement aux limites des grains de la phase β initiale ou quand elles rencontrent d'autres aiguilles. Ainsi, dans un grain, les orientations de β et β_1 sont apparemment les mêmes. Donc la différence entre β et β_1 ne peut venir du réseau, mais de l'arrangement des atomes.

La réaction $\beta \rightarrow \beta_1$ est ainsi une réaction ordre-désordre.

Dans les alliages trempés à partir de la phase β , on détecte la surstructure par diffraction électronique ou par microscopie en fond noir, (on peut dans ce cas révéler les domaines antiphases aux limites de la surstructure. Swann et Warlimont (8) ont vérifié que cette surstructure des martensites β_1 et δ' (voir 1,24) est toujours formée avant la transformation martensitique. En effet, les domaines antiphases traversent les limites des aiguilles de martensite.

La mise en ordre de la phase β s'effectuant par la croissance des domaines isolés de β_1 dans la matrice désordonnée, les domaines des alliages voisins de la composition stoechiométrique sont plus grands, puisque la température de mise en ordre est plus élevée, ce qui entraîne un grossissement plus rapide.

La taille des domaines peut ainsi être augmentée par la diminution de la vitesse de trempe, car le grossissement peut alors se produire pendant plus longtemps.

Si la concentration en aluminium est inférieure à 11 %, ces microcellules sont séparées par une matrice désordonnée ou d'ordre à courte distance.

Dans un alliage à 10 % d'aluminium, la température de M_s est supérieure à la température de début de formation de la surstructure et celle-ci n'est pas détectable. Cependant, on voit que les martensites β' contiennent des régions médianes qui apparaissent plus lumineuses que les bords de plages assez larges de martensite. On peut supposer que ces bandes lumineuses sont dues à ce que les premières martensites formées vers 430°C possèdent un ordre à courte-distance que n'ont pas les martensites formées ultérieurement.

1,22 - Martensites β' et β_1

La structure observée au microscope électronique, d'échantillons contenant entre 10 et 13 % d'aluminium, trempés à partir de 900°C, est constituée de plages aciculaires.

A l'intérieur des bandes martensitiques, il y a de nombreuses petites stries qui semblent être comparable aux macles des martensites des aciers.

Ces stries sont le résultat d'une haute densité de défauts d'empilement à travers les bandes de martensite.

Les résultats de diffraction électronique montrent que (8) (11) :

- β' est une martensite désordonnée à structure cubique à faces centrées.
- β'_1 présente une structure déduite de la surstructure de la phase β_1 .

La transformation est du type :

cubique centré $\rightarrow$ cubique à faces centrées, et une correspondance typique des positions atomiques des réactions martensitiques persiste durant cette formation. On en déduit la forme de la cellule-unité.

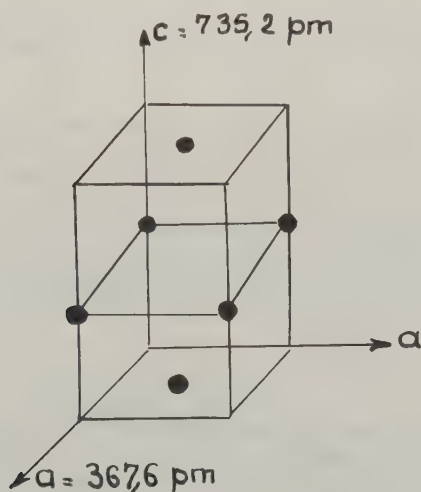


Schéma de la cellule-unité de β'_1

d'après Swann et Warlimont.

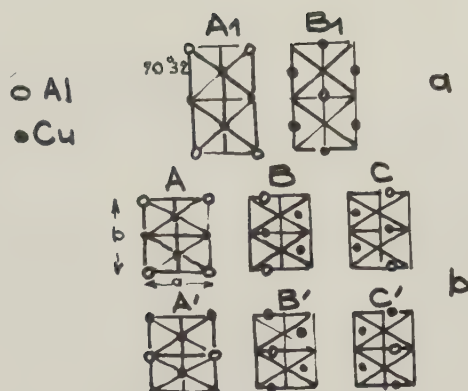
La structure de la cellule-unité est du type Al_3Ti , les atomes représentés sur la figure étant les atomes de titane.

Dans le cas des cuproaluminiums, cette cellule-unité de β'_1 consiste en deux cellules cubiques à faces centrées formant une unité quadratique avec les atomes d'aluminium aux positions du type $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$, et les atomes de cuivre aux positions du type $0, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$. Les indices h, k, l de la martensite désordonnée deviennent ainsi $h, k, 2l$ dans le réseau quadratique ordonné de β'_1 .

Ces structures ont cependant de très nombreux défauts, c'est ce qui explique les interprétations de nombreux chercheurs parlant de structure hexagonale, monoclinique ou triclinique.

Nakanishi (12) a présenté un schéma sur le passage de la structure cubique centrée ordonnée de la phase β_1 à la phase martensitique β'_1 . Plutôt que d'adopter une maille élémentaire de dimensions réduites et de symétrie peu élevée, il propose un modèle de symétrie orthorhombique à 18 couches.

A partir de la couche A qui est un plan déformé de la phase β_1 , il considère divers empilements par glissements successifs, identiques et compatibles avec le trajet des dislocations partielles dans le réseau.



a: Maille β_1 vue par superposition des plans $\{110\}$ - Modèle de Wassermann

b: Maille β'_1 orthorhombique en 12 couches

A B' C B' C A'
C A' B A' B C'
B C' A C' A B

Il aboutirait ainsi, avec trois couches successives décalées dans le même sens, à un cube à faces centrées. Mais pour tenir compte des intensités des taches, mesurées sur les diagrammes, il est amené à envisager des glissements se produisant non plus dans une seule direction, mais, au contraire, une fois dans un sens et une fois dans l'autre.

La succession des plans peut alors s'écrire :

AB'C-B'CA'-CA'B-A'BC-BC'A-C'AB', avec :

$$(A) = A1 : (00), Cu : \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{pmatrix} \quad (A') = (A) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$(B) = (A) + \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (B') = (B) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$(C) = (A) + \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (C') = (C) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

Les notations telles que $(B) = (A) + \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix}$ expriment que le plan B se déduit du plan A par une translation de vecteurs $\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 0 \end{pmatrix}$ selon l'axe des X, tandis que la notation $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$ correspond à un vecteur $\frac{1}{2}$ pris sur l'axe des Y.

On peut considérer, en général, que la phase β' se distingue de la phase β_1 par le désordre dans la répartition des atomes de cuivre et d'aluminium et par l'intervention éventuelle de lacunes, d'où la disparition des raies de surstructure aux essais de diffraction aux rayons X (13).

1,23 - Martensite δ'

Les alliages trempés contenant plus de 13 % d'aluminium contiennent de la martensite δ' très différente de β' et β_1 . Chaque plage de martensite δ' contient des bandes parallèles de 1 à $5 \cdot 10^4$ pm d'épaisseur. En employant la microscopie à fond noir et la diffraction électronique, Swann et Warlimont ont trouvé que ces bandes étaient des macles, le rapport entre les macles et la matrice variant de 1,3 à 3,3/1. La plupart de ces macles appartiennent à un seul système et s'étendent à travers toute l'aiguille de martensite, mais exceptionnellement, des aiguilles contiennent deux familles de macles. La matrice et les macles de martensite sont subdivisées par de fines stries : macles d'ordre élevé ou défauts d'empilement.

On peut remarquer enfin que le maillage de δ' perturbe l'ordre initial à une plus grande échelle que les défauts de β_1 .

Kurdjumov a présenté un schéma de la cellule-unité de la martensite δ' sur le plan (001).

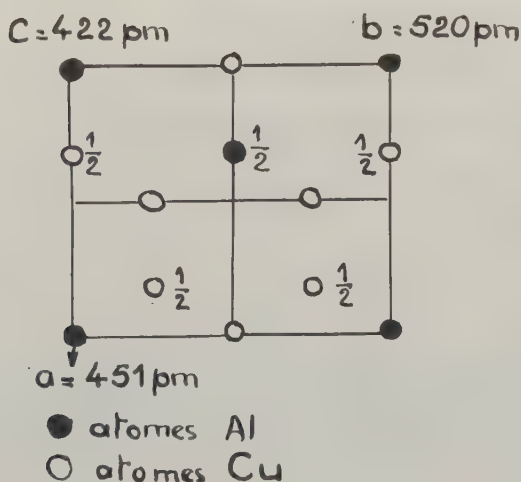


Schéma de la cellule-unité orthorhombique de la martensite δ' d'après Kurdjumov (14)

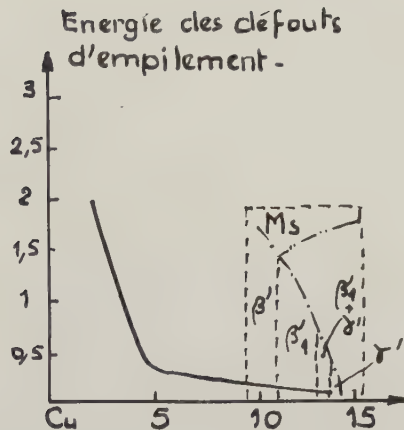
1,24 - Mélange des martensites β_1 et δ'

Les deux martensites β_1 et δ' peuvent former des bandes séparées ou se trouver dans la même bande ; dans ce dernier cas, la transition est très nette. Certains chercheurs se sont aperçus que de nombreuses bandes ont pu commencer à se former en β_1 et ont alors continué de croître en formant la martensite δ' ou vice-versa.

Bien que le type de martensite puisse changer durant la croissance en longueur d'une aiguille, aucun changement ultérieur n'est observé durant son élargissement.

Dans une plage à deux phases, la vitesse de croissance transversale est la même pour les deux plages et seul le plan d'habitat de la bande est légèrement dévié par le changement brusque de phase.

La transition entre β_1 et δ' se produit dans le domaine de concentrations allant de 13 à 13,8 % d'aluminium. Puisque la transformation est sans diffusion, nous devrions avoir l'équilibre β_1 , δ' pour une composition unique. Swann et Warlimont justifient cette anomalie en étudiant l'énergie des défauts d'empilement de la structure cubique à faces centrées et en énonçant que cette énergie représente assez bien les différences d'énergie libre entre les deux phases, lorsque la teneur en aluminium varie.



Emplacement de la courbe donnant l'énergie des défauts d'empilement en fonction d'Al%, par rapport aux domaines des phases métastables.

Nous voyons d'après ce diagramme, que l'énergie des défauts d'empilement est presque insensible à la composition des alliages de plus de 6 % d'aluminium. Ainsi, les facteurs non chimiques peuvent être importants lors de la formation de β_1 et γ' .

Le champ de contraintes à la périphérie d'une bande de martensite en formation par exemple, peut favoriser une structure alternée aux compositions où l'une ou l'autre des martensites est chimiquement moins stable. En dehors du domaine 13 - 13,8 % Al, les facteurs non chimiques sont probablement trop faibles pour permettre à la martensite chimiquement stable de se former.

1,25 - Phase β''

Une phase β'' existerait associée à la phase β_1 , l'aspect caractéristique de cette phase sous forme de rosettes n'étant révélé que par certains réactifs (15)(16)

D'après Swann et Warlimont (17), il s'agirait d'un aspect particulier que peut prendre la phase β_1 , du fait que l'ordre dans la solution β_1 dont dérive β_1 se serait établi par germination et croissance.

Toutefois, la distinction du point de vue métallographique entre β'' et β_1 est très difficile. L'aspect particulier des micrographies serait lié aux dispositions des domaines antiphases, d'après les examens à l'échelle du microscope électronique.

DETERMINATIONS STRUCTURALES

DANS LES CUPROALUMINIUMS BINAIRES HYPOEUTECTOIDES ET HYPEREUTECTOIDES

2,1 - METHODES D'INVESTIGATION -

Les méthodes d'investigation utilisées ont été :

- la dureté
- la microdureté
- la micrographie optique
- la micrographie électronique.

2,11 - Essais de dureté et de microdureté

Dans le cas des transformations de phases et des traitements thermiques, la dureté est certainement, parmi les diverses caractéristiques mécaniques, celle qui donne le maximum de renseignements pour un temps de préparation réduit et des résultats peu dispersés.

Les essais de dureté ont été effectués sur machine Testwell équipée pour l'essai Vickers. La charge choisie a été dans la majorité des cas de 20 daN. Pour les alliages à très faible concentration en aluminium, nous avons utilisé une charge de 10 daN.

Dans tous les cas, dix à douze pointés ont été effectués. Lorsque l'alliage étudié était très homogène, nous avons retenu comme résultat la moyenne de tous les pointés par échantillon. Dans le cas d'homogénéité partielle, nous avons négligé les valeurs extrêmes et pris la moyenne des mesures restantes.

En règle générale, la première méthode s'est appliquée aux alliages corroyés et recuits, alliages présentant une bonne homogénéité structurale et chimique. La deuxième méthode s'est appliquée aux alliages bruts de fonderie, pour lesquels les mesures étaient parfois légèrement plus dispersées.

L'essai de microdureté a été utilisé dans l'étude des mélanges de phases. Les différents essais ont été réalisés à l'aide d'un microduromètre Leitz, les charges utilisées ayant varié de 0,5 à 1 N.

2,12 - Examen micrographique

Pour l'analyse métallographique, nous avons utilisé dans la préparation des échantillons le polissage mécanique et le polissage électrolytique. Le polissage mécanique a été effectué sur disques abrasifs et sous eau, pour éviter tout échauffement, avec finition sur feutre imbibé d'une suspension d'alumine calcinée (3 heures)

Le polissage électrolytique extrêmement délicat pour ce genre d'alliage a nécessité une mise au point par différents essais systématiques. Les opérations de polissage électrolytique ont été aussi effectuées à l'aide de la méthode au tampon avec les électrolytes dénommés Opalu B et Nimet dans la nomenclature de la technique Ellopol, sous une tension à vide de 25 à 30 V. Le polissage électrolytique est précédé dans tous les cas par un polissage mécanique jusqu'à l'alumine 3 heures ou 1 heure, selon la dureté des alliages à observer.

Les attaques chimiques ont été conduites, soit à l'aide d'une solution de chlorure ferrique dans l'eau ou l'alcool, soit au persulfate d'ammonium.

Certaines attaques chimiques ont été réalisées électrolytiquement, à l'aide des réactifs cités ultérieurement, sous une tension à vide de 5 à 10 V.

Les observations micrographiques ont été effectuées sur le banc métallographique Reichert type MeF, en utilisant les grossissements de 50 à 1.000.

Certaines observations ont été faites en lumière normale, d'autres en lumière oblique.

Les examens au microscope électronique ont été effectués selon la méthode des répliques de carbone. Un ombrage de la réplique par une projection d'or à 45° a été en outre utilisé pour l'amélioration du relief.

Remarque : Dans tous les cas les échantillons utilisés ont consisté en de petits cubes ou parallélépipèdes de 8 à 10 mm de côté.

2,2 - ANALYSE STRUCTURALE DES CUPROALUMINIUMS HYPOEUTECTOIDES ET HYPEREUTECTOIDES BINAIRES -

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, les structures obtenues dans les cuproaluminiums sont diverses et par ailleurs elles sont en relation directe avec la vitesse de refroidissement et les différents traitements thermiques. Etant donnée leur complexité, la métallographie des cuproaluminiums est fréquemment comparée à celle de l'acier, mais si les problèmes présentés par les aciers ont été intensivement étudiés, un nombre très limité de travaux a été entrepris sur ces alliages.

Les alliages purement binaires étant très peu employés commercialement, nous avons dû fabriquer nous même en coulant dans un four à fusion sous vide diverses nuances, à partir de cuivre électrolytique et d'aluminium chimiquement pur.

Les nuances d'alliages binaires étudiés ont été ainsi : U-A8, U-A9, U-A10, U-A11, U-A12, U-A13, U-A14, U-A15, U-A17.

2,21 - Texture des alliages

Les cuproaluminiums hypoeutectoïdes bruts de fonderie présentent une texture caractéristique, allongée, les phases se présentant sous la forme de faisceaux, dans le cas de refroidissement lors de coulée en coquille.

Cette texture est encore appelée texture de Widmanstätten.

La texture est régénérée, soit par un écrouissage suivi d'un recuit, soit par un chauffage de longue durée à haute température (1000°C). Dans ce dernier cas, on risque un grossissement exagéré du grain.

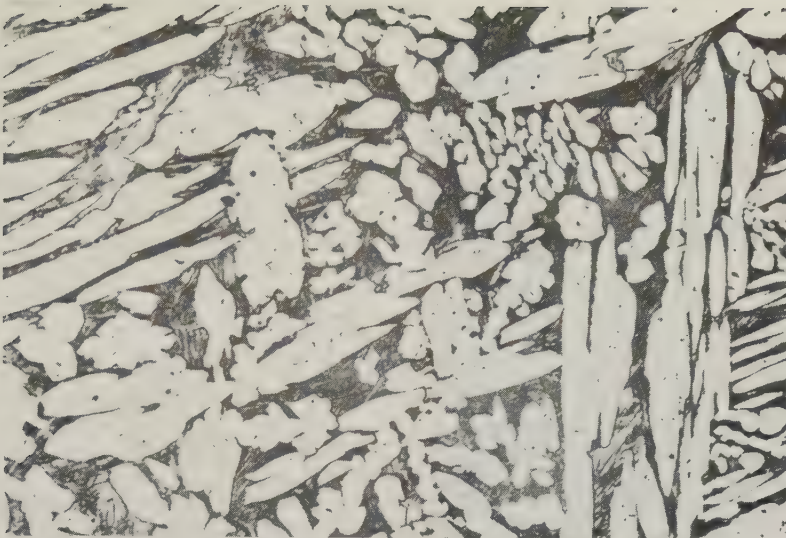
Avec l'augmentation de la teneur en aluminium, la texture varie peu dans les cuproaluminiums hypoeutectoïdes refroidis lentement. Toutefois, pour des vitesses de refroidissement assez rapides, par exemple dans le cas des alliages coulés en moules métalliques (four à fusion sous vide utilisé), démoulés dès la solidification et refroidis à l'air calme, la texture varie et devient d'autant plus aciculaire que la teneur en aluminium est plus élevée (Mi-1 et 2).

Dans un alliage à 12 % d'aluminium, la texture est identique à celle de l'U-A11, à ceci près que les flots de phase α proeutectoïde ont disparu et que des plages de phase δ_2 proeutectoïde se présentent sous une forme dendritique (Mi-3).

Cet aspect dendritique de la phase δ_2 proeutectoïde va en s'accroissant dans les alliages hypereutectoïdes à teneur croissante. On ne s'attend pas en effet, à trouver une telle texture dendritique dans un U-A13 brut de fonderie (Mi-4).

Nous pensons que cette forme de germination est régie par l'hérédité structurale de l'alliage solidifié d'abord en phase δ_1 .

On remarque par ailleurs que la phase δ_2 proeutectoïde se forme aussi dans les joints des grains (Mi-4 et 5), mais on peut trouver parfois dans les alliages hypereutectoïdes de la phase α dans les joints des grains, cette phase α ayant germé au refroidissement.

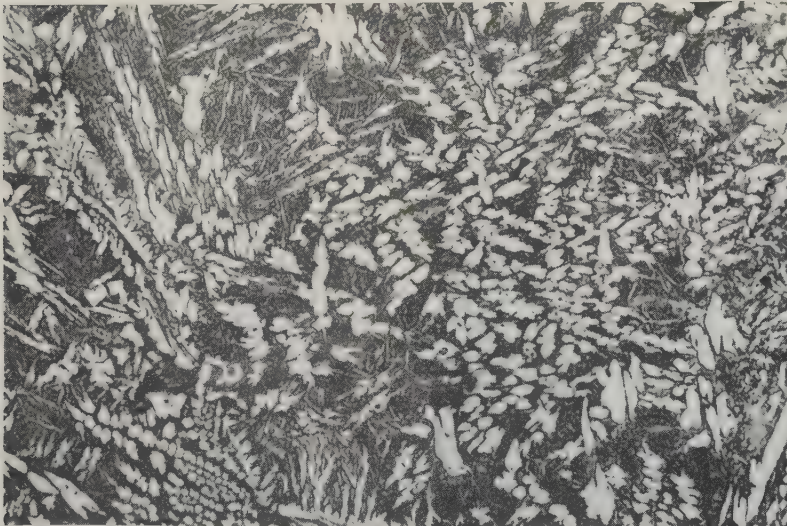


Mi 1

$g = 100$

U - Al0 brut de fonderie
refroidissement à l'air
structure apparente :

β martensitique
phase α proeutectoïde

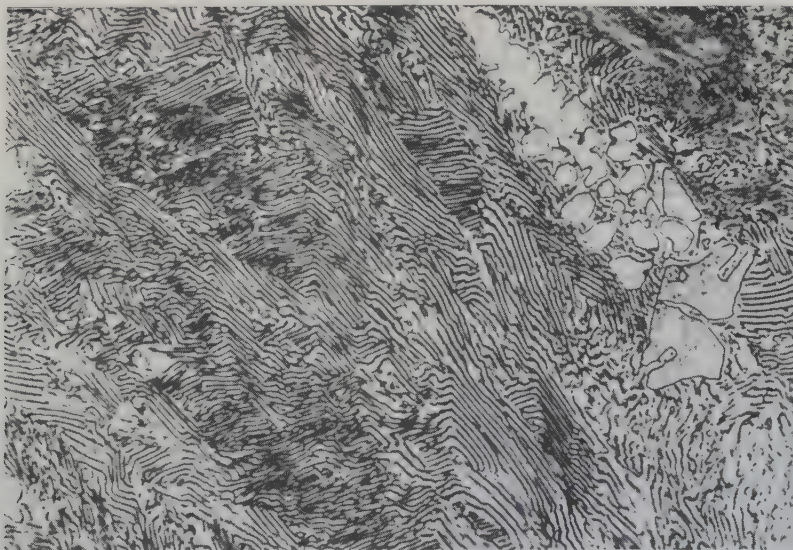


Mi 2

$g = 100$

U - Al1 brut de fonderie
refroidissement à l'air
structure :

β martensitique
phase α proeutectoïde



Mi 3

$g = 400$

U - Al2 recuit $\Theta = 700^{\circ}\text{C}$
 $t = 1 \text{ h}$

refroidissement au four

structure : presque eutectoïde
 $\alpha + \gamma_2$, avec un peu de phase
proeutectoïde, γ_2 .



$g = 400$

U - Al3 brut de fonderie

structure : phase γ_2

proeutectoïde

martensite β'

Mi 4



$g = 50$

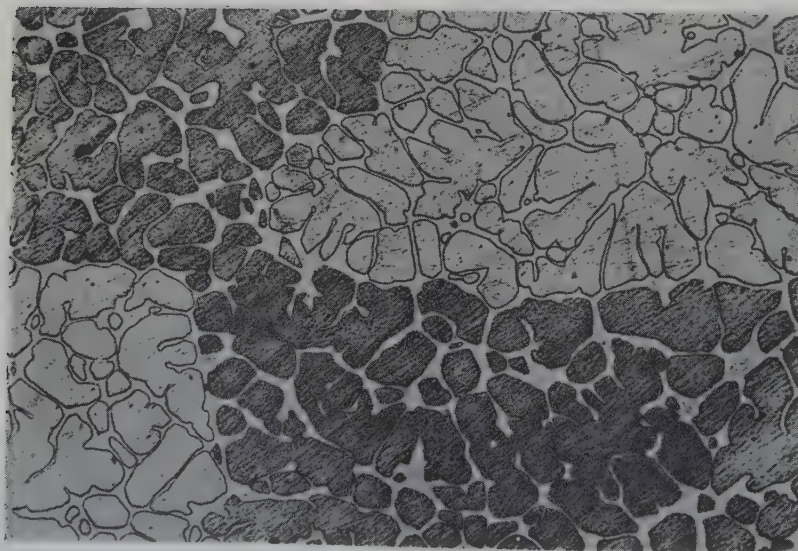
U - Al4 brut de fonderie

structure : phase γ_2

proeutectoïde

phase intergranulaire non
transformée en eutectoïde
texture dendritique.

Mi 5



$g = 200$

U - Al5 brut de fonderie

structure : phase γ_2

proeutectoïde

phase intergranulaire non
transformée en eutectoïde

Mi 6

L'aspect dendritique de la phase γ_2 proeutectoïde subsiste jusqu'à 15 % d'aluminium (Mi-5 et 6). Un alliage à 17 % d'aluminium présente une texture granulaire (Mi-7) semblable à celle des laitons monophasés (β') et de plus une très grande anisotropie cristalline y est mise en évidence.

La texture des cuproaluminiums hypereutectoïdes est plus facilement réversible que celle des cuproaluminiums hypoeutectoïdes. Il suffit de comparer l'aspect micrographique d'un U-Al0 et d'un U-Al3, recuits tous les deux à 800°C pendant 30 mn et refroidis au four porte fermée à une vitesse de 3°C/mn entre 800°C et 400°C (Mi-8 et Mi-9).

2,22 - Structure des alliages

Dans un cuproaluminium brut de fonderie, si on considère le diagramme d'équilibre, on devrait observer les structures suivantes :

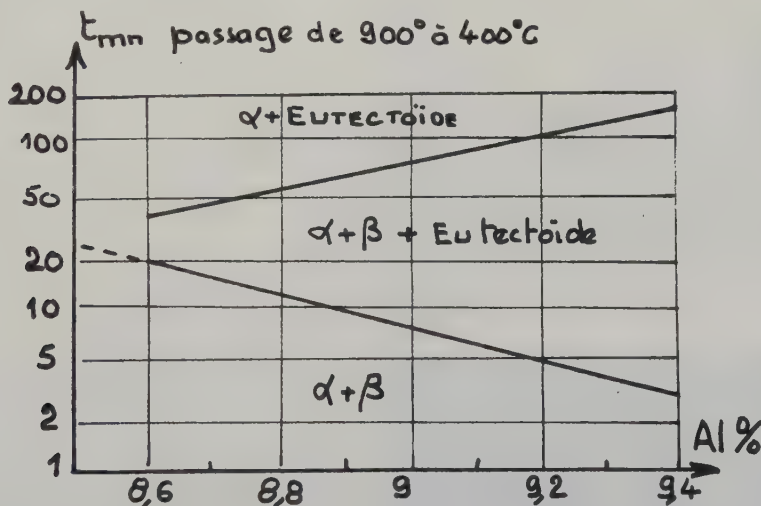
- cuproaluminium hypoeutectoïde : structure α , eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- cuproaluminium hypereutectoïde : structure γ_2 , eutectoïde $\alpha + \gamma_2$

En réalité, ces structures, lors de la solidification des alliages, ne seront obtenues qu'après un choix judicieux des vitesses de refroidissement.

En effet, les cuproaluminiums sont extrêmement sensibles aux vitesses de refroidissements, et dans la détermination des phases à l'observation micrographique une grande prudence s'impose.

Dans les alliages hypoeutectoïdes, pour obtenir une structure conforme au diagramme d'équilibre, soit α , eutectoïde $\alpha + \gamma_2$, il faut une vitesse de refroidissement de 8°C à 1°C/mn, selon la teneur croissante en aluminium.

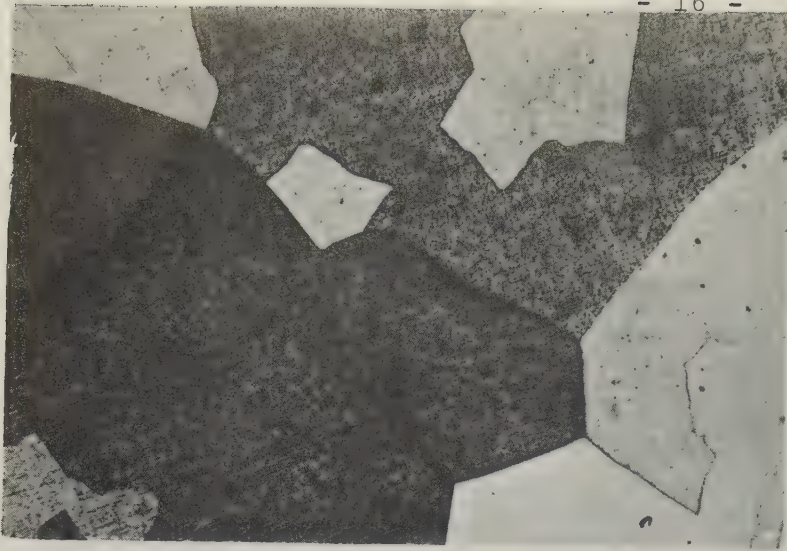
A ce sujet, les avis sont d'ailleurs partagés. Les Anglo-Saxons semblent accorder une grande importance au domaine compris entre 900°C et 400°C au refroidissement (diagramme ci-après)



En réalité, il semble que le domaine crucial soit compris entre 650° et 500°C pour avoir une transformation complète

Pour juger de l'influence de la vitesse de refroidissement, prenons le cas d'un alliage de type U-A9 ayant été refroidi lors de sa solidification à trois vitesses différentes :

- a) - 500°C/mn, soit un refroidissement dès 900°C par brouillard d'eau.



U - Al7

Brut de fonderie

structure : phase δ_2

Mi 7



U - Al10

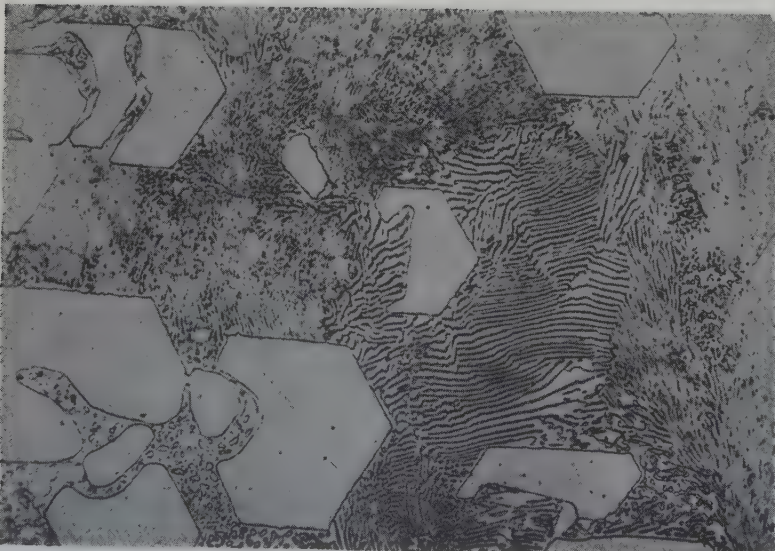
recuit $\Theta = 800^\circ\text{C}$
 $t = 30 \text{ mn}$

structure : phase α
 proeutectoïde

eutectoïde $\alpha + \delta_2$

phase β non transformée

Mi 8



U - Al13

recuit $\Theta = 800^\circ\text{C}$
 $t = 30 \text{ mn}$

structure : phase δ_2 proeutec-
 toïde

eutectoïde $\alpha + \delta_2$

Mi 9

b) - 27°C/mn, c'est-à-dire refroidi à l'air calme.

c) - 8°C/mn, c'est-à-dire refroidi dans le moule.

Lors de ces essais de vitesses de refroidissement, l'observation des structures au microscope optique est rendue très difficile du fait de la variété des phases. En effet, après attaque chimique, directement après un polissage mécanique au chlorure ferrique dilué à l'eau ou à l'alcool, il est parfois presque impossible de différencier certaines phases autres que la phase α . Remarquons toutefois que dans certains cas particuliers, au contraire, une attaque chimique très forte s'est révélée nécessaire.

Nous avons recherché une réaction sélective aux agents chimiques, pour les phases présentes après diverses vitesses de refroidissement.

Après un polissage mécanique à l'alumine 3 heures, on effectue une attaque électrolytique au tampon à l'aide du réactif Nimet, sous une tension à vide de 10 V. On opère "à la goutte" par deux à trois touches successives. Un rinçage soigné à l'eau est nécessaire avant séchage.

Après une telle attaque chimique, seules les plages d'agrégat eutectoïde $\alpha + \gamma_2$ sont attaquées ainsi que les frontières des autres phases. Cette attaque offre donc l'avantage de pouvoir se rendre compte rapidement de l'importance des phases transformées pour telle ou telle vitesse de refroidissement. Inversement, d'après l'importance de la phase transformée, en particulier, de la présence d'eutectoïde $\alpha + \gamma_2$, on peut juger de l'intensité de la vitesse de refroidissement.

Les plages de phase non transformée qui ne sont pas attaquées par cette méthode sont toutefois mise en évidence quantitativement par l'attaque de leurs frontières avec la phase α .

Ainsi, pour le cuproaluminium de type U-A9, à une vitesse de 500°C/mn, la structure est : phase α proeutectoïde-martensite β' (Mi-10). Toutefois, au coeur même des plages de phase β' , certaines zones sont inattaquées et d'aspect grisâtre. Ces zones correspondent à une phase dérivée de la phase β , non transformée en phase β' , autrement dit, certainement la phase β en voie de transformation $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

A la vitesse de 27°C/mn, la structure est à 20 % d'agrégat eutectoïde $\alpha + \gamma_2$, plus 80 % de phase β' et phases intermédiaires (Mi-11, 12, 13, 14). Dans certaines plages de phase non transformée, l'attaque sélective a permis d'observer parfois une germination de cristallites en aiguilles, colorées en noir (Mi-13, 14). Nous sommes en présence d'une phase interstitielle dont la germination est certainement conditionnée par la vitesse de refroidissement.

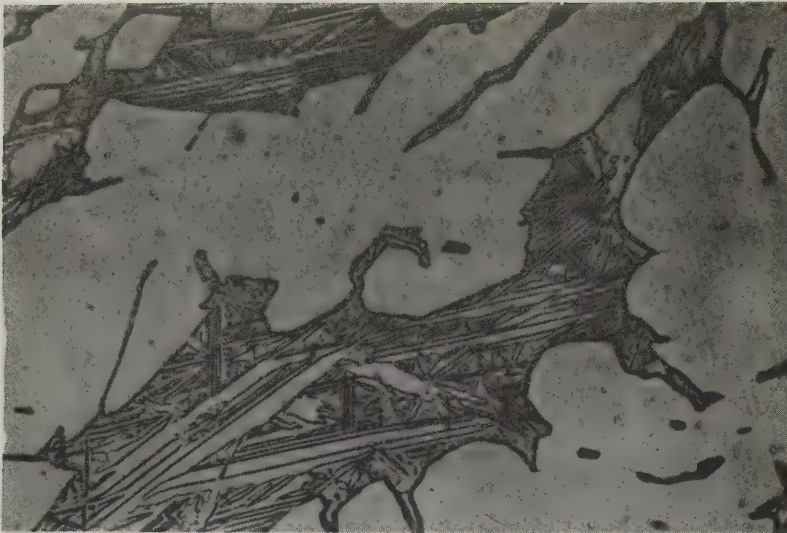
Pour une vitesse de refroidissement de 8°C/mn, la structure devient 40 % phase α , 60 % phase β' et quelques plages dérivées de la phase β non transformée. (Mi-15 et 16).

Il faut atteindre une vitesse de refroidissement de 2°C/mn pour avoir une structure correspondant à la transformation totale de la phase β en eutectoïde $\alpha + \gamma_2$ (Mi-17).

D'après la micrographie 17, on remarque la présence de phase γ_2 en réseau, non seulement autour de l'eutectoïde, mais aussi à l'intérieur même des plages d'agrégat. Ce phénomène qui ne semble pas avoir retenu l'attention des spécialistes de ces alliages, paraît toutefois avoir une certaine influence en ce qui concerne la stabilité de la phase γ_2 sous l'action de certains milieux corrosifs.

En prenant le cas d'un alliage de type U-A11 refroidi à une vitesse de 1,5°C/mn, nous illustrons la nécessité de prendre de grandes précautions dans le diagnostic des structures.

Ainsi, par une attaque au chlorure ferrique à l'alcool, après polissage mécanique, la structure de cet alliage paraît homogène α - eutectoïde $\alpha + \gamma_2$ et on remarque seulement que l'eutectoïde présente une grande finesse en certains endroits (Mi-18).

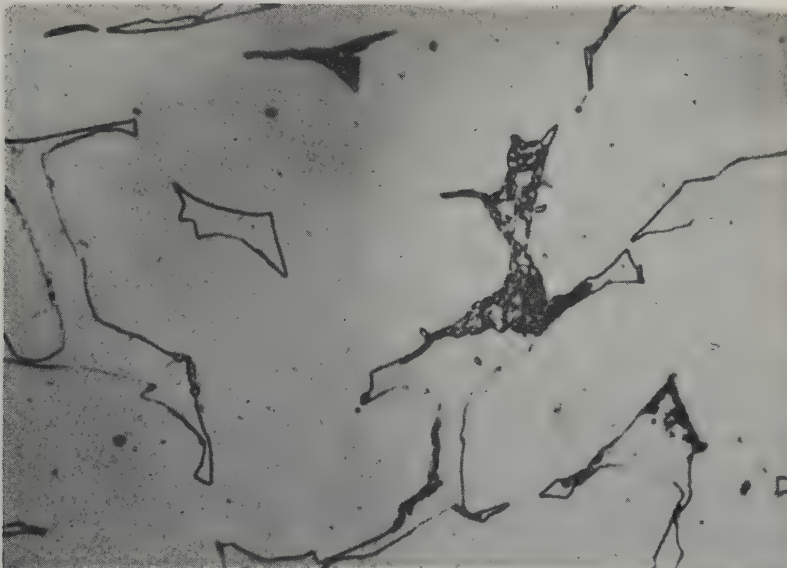


Mi 10

U - A9 brut de fonderie.
Refroidissement 500°C/mn
attaque : chlorure ferrique
structure :

- phase α
- phase intermédiaire
- phase β'

$g = 1\ 000$

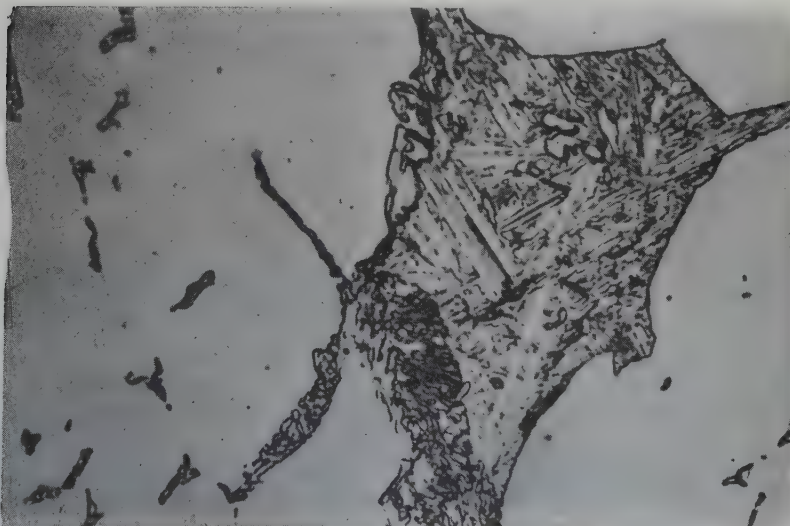


Mi 11

U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 27°C/mn
attaque sélective électro-
lytique
structure :

- phase α
- eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- phase non transformée

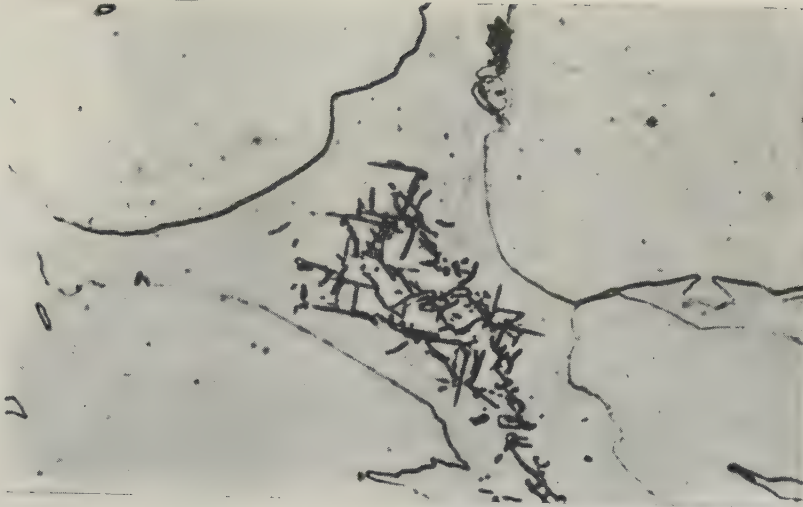
$g = 400$



Mi 12

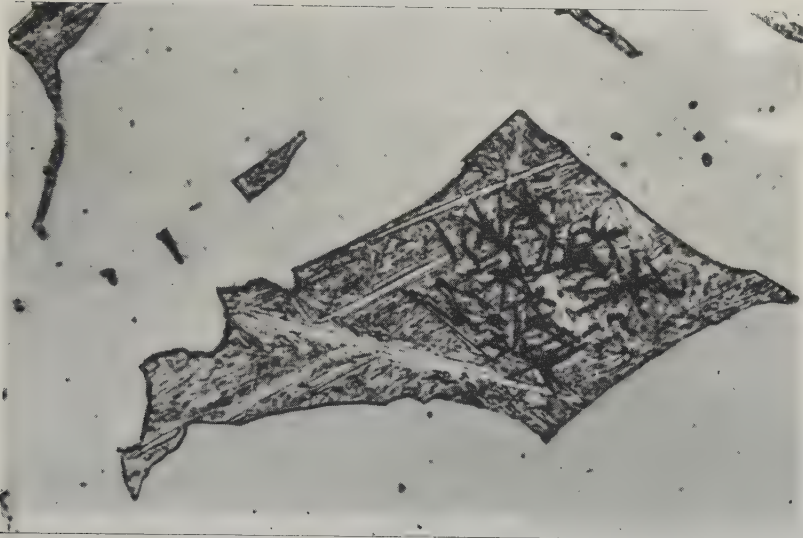
U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 27°C/mn
attaque sélective électro-
lytique
+ chlorure ferrique
structure :

- phase α
- phase intermédiaire
- phase β'
- eutectoïde $\alpha + \gamma_2$



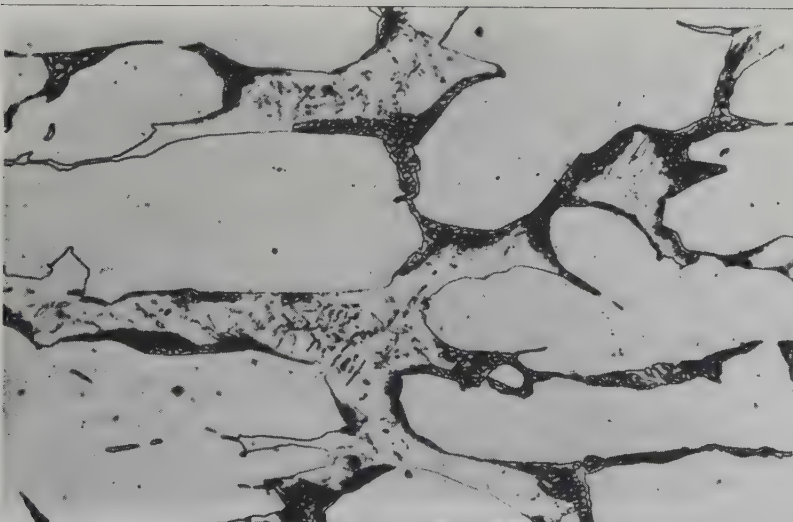
Mi 13

U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 27°C/mn
attaque sélective électro-
lytique
Mise en évidence d'une phase
interstitielle.
g = 1 000



Mi 14

U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 27°C/mn
attaque sélective électro-
lytique + chlorure ferrique.
- phase interstitielle noyée
dans une plage martensi-
tique β'
g = 1 000



Mi 15

U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 8°C/mn
attaque sélective électro-
lytique.
structure :
- phase α
- eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- β en voie de transforma-
tion.
g = 400

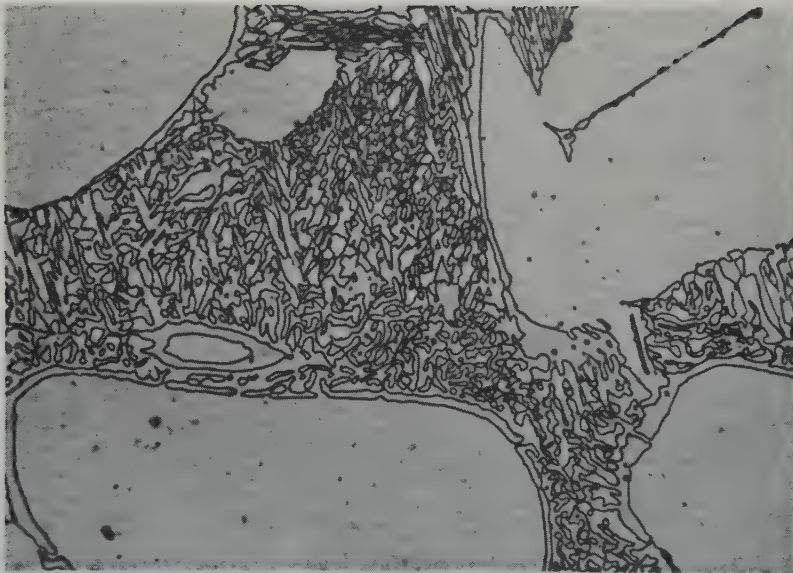


U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 8°C/mn
attaque sélective électro-
lytique + chlorure ferrique

- phase α
- eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- (β en voie de transfor-
mation
- phase intermédiaire

g = 1 000

Mi 16



U - A9 brut de fonderie
Refroidissement 2°C/mn
attaque sélective
structure : phase α .
eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
phase γ_2 eutectoïde en réseau
g = 1 000

Mi 17

Par contre, si on fait subir à ce même alliage une attaque électrolytique sélective selon le procédé décrit antérieurement, on observe des zones claires, non attaquées, au coeur des plages d'eutectoïde. En réalité, on a donc comme structure : phase α , agrégat $\alpha + \gamma_2$, phase dérivée de β non transformée.

Par ailleurs, ce dernier diagnostic est confirmé par des mesures de microdureté (Mi-19).

On trouve sous une charge de 0,5 N :

- HV = 130 dans la phase α
- HV = 310 dans l'eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- HV = 360 dans la plage non attaquée électrolytiquement.

D'après ces résultats, on voit combien le problème des transformations de phases, selon les vitesses de refroidissement, est important dans les cuproaluminiums. La vitesse de refroidissement devra donc être d'autant plus faible que la concentration en aluminium est plus grande, pour obtenir une transformation complète $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$.

Dans les alliages hypereutectoïdes, le problème est toutefois moins inquiétant du fait qu'industriellement, on utilise peu les alliages avec des teneurs supérieures à 12 % d'aluminium.

Quoi qu'il en soit, nous avons remarqué en règle générale :

a) Les plages non totalement transformées sont plus rapidement régénérables par un recuit ultérieur à une température supérieure à 600°C dans le cas des alliages hypereutectoïdes.

b) La texture propre de l'eutectoïde est plus lamellaire et uniforme dans les alliages hypereutectoïdes.

c) La phase γ_2 eutectoïde ne forme pas de liseré autour des plages d'aggrégats dans le cas des alliages hypereutectoïdes (Mi-9).

2,3 - APPLICATION A L'ETUDE STRUCTURALE DES CUPROALUMINIUMS COMPLEXES -

Les modes de transformation de phases au refroidissement prennent toute leur importance dans les alliages complexes, alliés au fer, au nickel et au manganèse.

Pour ces alliages ayant subi à la solidification ou au recuit, des vitesses de refroidissement intermédiaires entre la trempe brusque à l'eau et le refroidissement extrêmement lent (0,5°C/mn ou moins) une prudence extrême s'impose avec plus d'acuité, car entre en jeu le rôle des éléments d'addition et leur influence sur les températures de transformation (voir chapitre IV).

Prenons le cas d'un alliage très utilisé dans la chaudronnerie et la mécano-soudure. Sa composition est la suivante :

Al = 10 % - Fe = 1,70 % - Ni = 2,20% - Mn = 1,20 %.

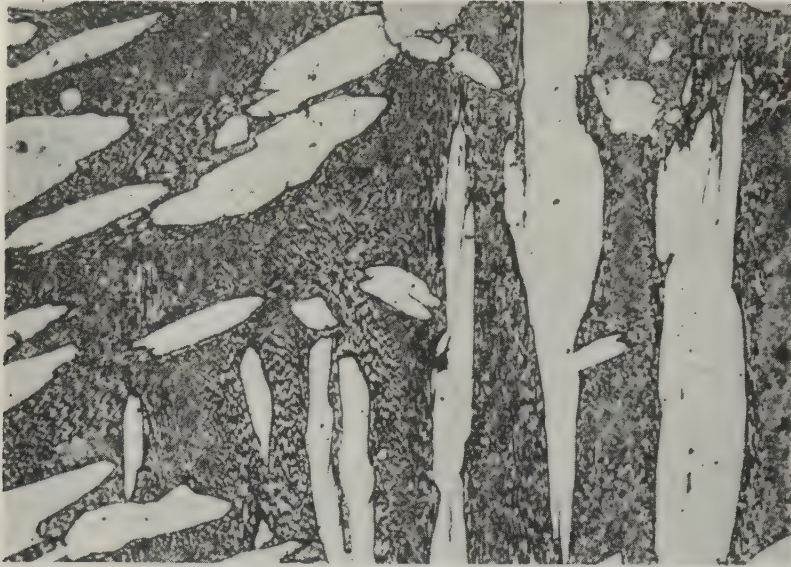
Cet alliage a été chauffé pendant deux heures à 850°C et refroidi, d'une part, directement à l'air, et d'autre part, au four, porte fermée.

2,31 - Recuit à 850°C - 2 h - refroidissement air

A l'observation micrographique directe, la structure semble être diphasée : phase α phase dérivée de β (Mi-21).

Toutefois, si on effectue des mesures de microdureté Vickers, nous observons qu'en réalité, ce n'est pas si simple. En effet, sous une charge de 0,5 N, nous obtenons :

- pour les plages les plus grandes de phase α : HV = 170
- pour les plages sombres de phase dérivée de β : HV = 446.



Mi 18

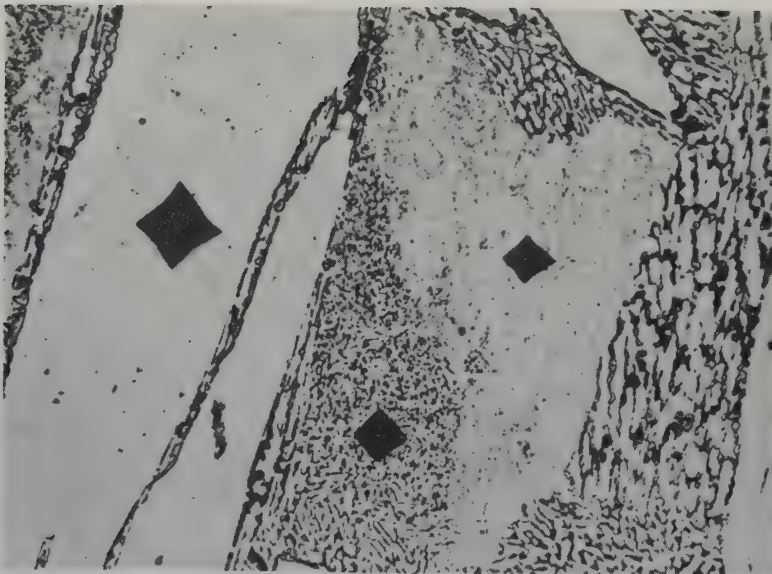
$g = 100$

U - All

refroidissement $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mn}$

attaque au chlorure
ferrique

structure apparente : α
 $\alpha + \gamma_2$



Mi 19

$g = 400$

U - All idem Mi 18

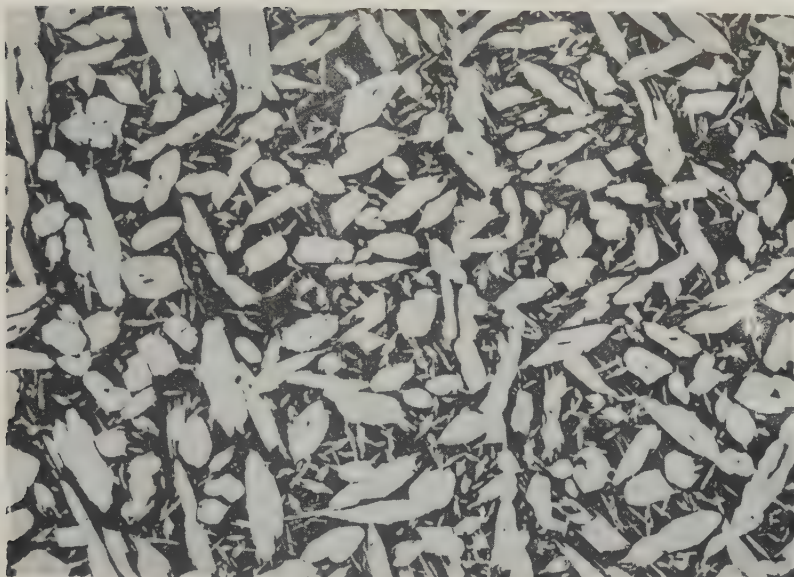
attaque sélective électro-
lytique

structure réelle :

- phase α
- phase $\alpha + \gamma_2$
- phase dérivée de β

Alliage : Al = 10 % - Fe = 1,70 % - Ni = 2,20 % - Mn = 1,20 %

- Recuit $\Theta = 850^{\circ}\text{C}$ - $t = 2$ h
- Refroidissement à l'air.



$g = 100$

Structure apparente :

- phase α
- phase dérivée de β

Mi 21



$g = 400$

Microdurétés sous 0,5 N

Structure réelle :

- phase α
- phase α'
- phase dérivée de β

Mi 22

- pour les plages blanches étroites et de forme allongée à l'intérieur même des plages de phase dérivée de β : HV = 314.

Ainsi, nous sommes en réalité en présence de trois phases : la phase α proeutectoïde, la phase dérivée de β et la phase de dureté 314 HV qui est une phase α' ayant germé au refroidissement et que nous appellerons α' (Mi-22).

2,32 - Recuit à 850°C - 2 h - refroidissement au four

Par rapport au mode de refroidissement précédent, l'alliage présente une grosseur de grain plus importante. D'autre part, à l'observation micrographique, on remarque dans les plages sombres une structure assez confuse, les bords des plages attaquées étant dans l'ensemble plus clairs (Mi-23).

En effectuant des mesures de microdureté comme précédemment sous 0,5 N, nous obtenons :

- dans la phase α : HV = 150
- au bord des plages attaquées : HV = 254
- dans le centre des plages attaquées, des zones se présentant sous un aspect très noirâtre : HV = 420.

Nous avons donc encore là trois phases en présence qui sont : (Mi-24)

- la phase α proeutectoïde (HV = 150)
- l'eutectoïde $\alpha + \delta_2$ (HV = 254)
- la phase dérivée de β (HV = 420)

Remarque : Dans les deux cas de refroidissement, il semble que la phase dérivée de β soit la phase martensitique β' .

2,4 - STRUCTURE MICROGRAPHIQUE DES MARTENSITES D'ALLIAGES BINAIRES -

Les alliages binaires ont été chauffés les uns à 1 000°C, les autres à des températures plus basses et variables, pendant une heure, puis trempés dans de l'eau salée à 20°C.

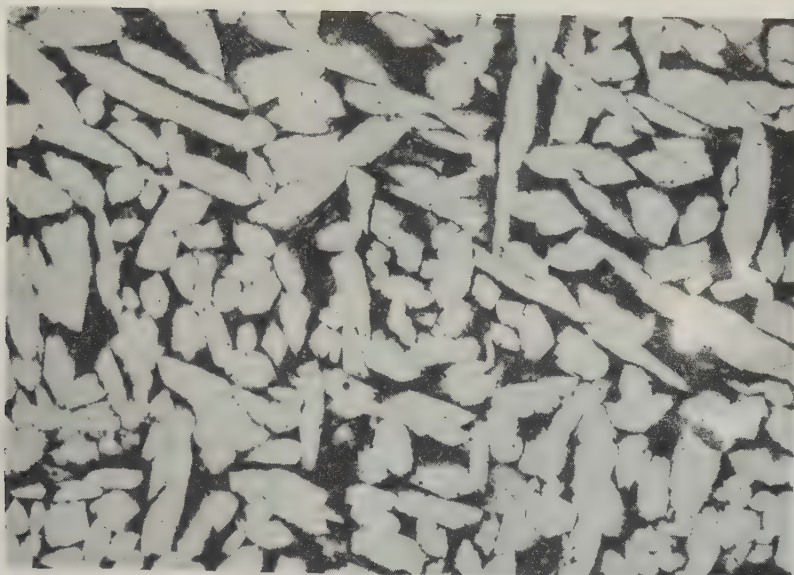
Les micrographies optiques et électroniques qui suivent donnent un aperçu des structures martensitiques dans les cuproaluminiums.

Pour les alliages de 10 à 15 % d'aluminium, les duretés des martensites ont été mesurées, d'après des trempes à l'eau et des trempes à l'huile, (courbe 1).

On retrouvera cette particularité de la trempabilité meilleure par trempes à l'huile sur certaines nuances d'alliages industriels.

Alliage : Al = 10 % - Fe = 1,70 % - Ni = 2,20 % - Mn = 1,20 %.

- Recuit - $\theta = 850^{\circ}\text{C}$ - $t = 2 \text{ h}$
- Refroidissement au four.

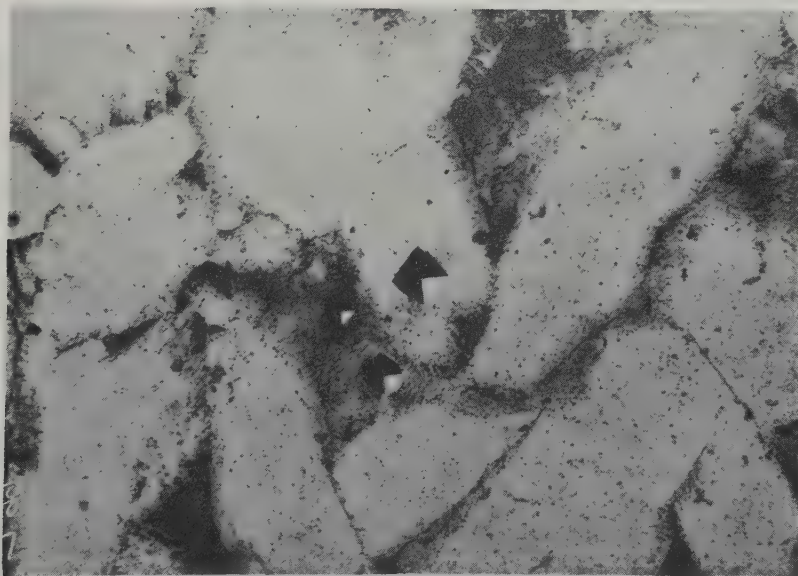


$g = 100$

Structure :

- phase α
- eutectoïde $\alpha + \gamma_2$
- phase dérivée de β

Mi 23

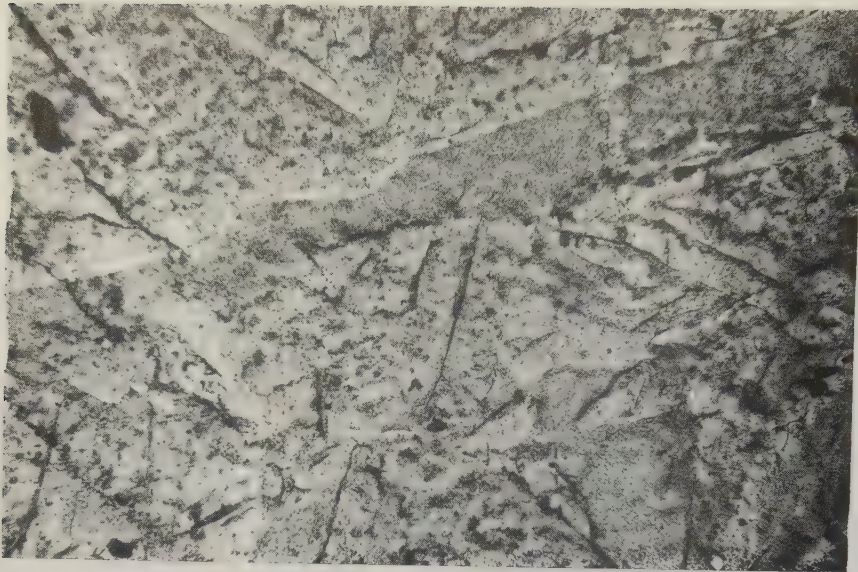


$g = 400$

Microduretés sous 0,5 N
dans les trois phases :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha + \gamma_2 \\ \text{dérivée de } \beta \end{array} \right.$$

Mi 24



Micrographie électronique
sur U-Al10

trempe $\left\{ \begin{array}{l} \Theta = 1\,000^{\circ}\text{C} \\ t = 1\text{ h} \end{array} \right.$

martensite

$g = 8\,000$

Mi 25



Micrographie optique

U-Al12

trempe $\left\{ \begin{array}{l} \Theta = 600^{\circ}\text{C} \\ t = 1\text{ h} \end{array} \right.$

structure :

martensite

et phase proeutectoïde

- lumière oblique

$g = 800$

Mi 26



Micrographie électronique
sur U-Al12

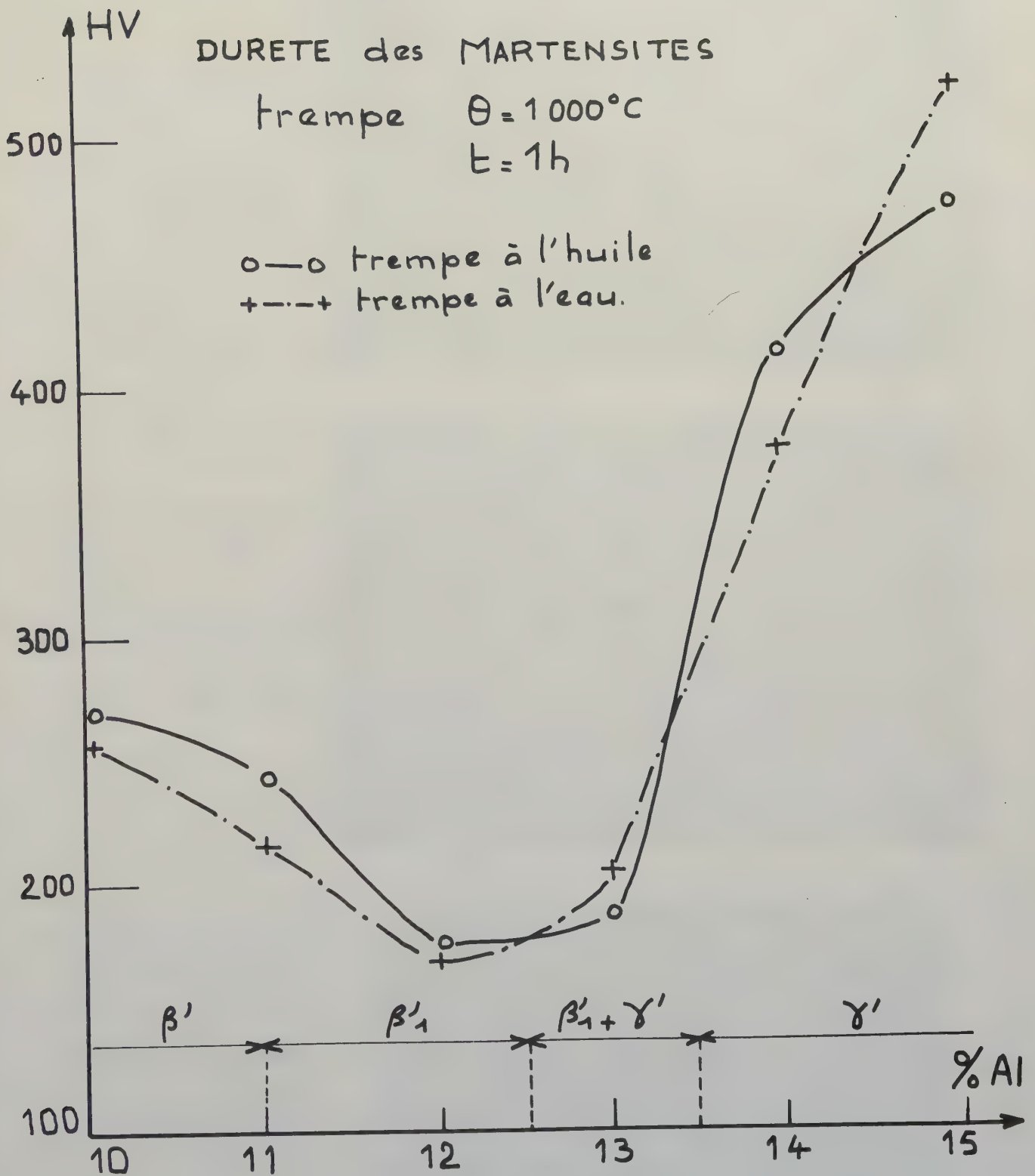
trempe $\left\{ \begin{array}{l} \Theta = 600^{\circ}\text{C} \\ t = 1\text{ h} \end{array} \right.$

détail des aiguilles

de martensite structure fine

$g = 20\,000$

Mi 27



courbe 1



Micrographie électronique

U - Al₃

trempe { $\theta = 1\,000^\circ\text{C}$
 { $t = 2\text{ h}$

mélange de martensites

γ' et β'

$g = 8\,000$

Mi 28



Micrographie électronique

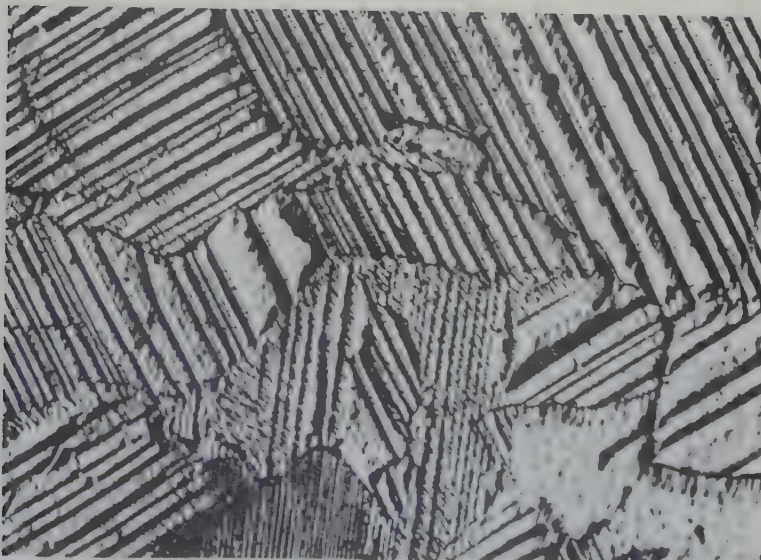
U - Al₃

trempe { $\theta = 1\,000^\circ\text{C}$
 { $t = 2\text{ h}$

détail de la martensite γ'
dans β'

$g = 20\,000$

Mi 29



Micrographie optique

U = Al₇

trempe { $\theta = 600^\circ\text{C}$
 { $t = 30\text{ mn}$

Structure :

martensite γ'

$g = 1\,000$

Mi 30

INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION DANS LES CUPROALUMINIUMS

Etant donnée la tendance du grain à grossir facilement, il est rare que les alliages simplement binaires soient employés commercialement.

L'addition de tiers éléments peut aller d'une faible teneur en fer à une forte proportion de fer, de nickel et de manganèse. Les cuproaluminiums alliés sont plus communément appelés cuproaluminiums complexes. La teneur en aluminium y dépasse généralement 8 % et ils peuvent contenir du fer, du nickel et du manganèse, en teneurs ne dépassant pas 5 % dans l'alliage. Le silicium ou le plomb peuvent aussi être ajoutés pour donner aux cuproaluminiums des propriétés spéciales.

Les effets résultant d'une grande variété de compositions possibles en ces tiers éléments sur la structure et les propriétés sont fort complexes, parce que l'étude des transformations de phases ou de la stabilité des composants est rendue délicate et parfois même insoluble par la présence souvent multiple et en teneurs importantes des éléments d'addition tels que le fer, le nickel ou le manganèse.

La séparation de l'influence des divers facteurs chimiques ou thermiques sur l'apparition et la stabilité des phases s'avérant très difficile, nous avons jugé préférable de considérer, en premier lieu, l'effet individuel de chaque élément d'addition sur un alliage binaire.

Dans ce but, nous avons coulé dans un four à fusion sous vide, différents alliages de compositions choisies (voir tableau 1), à partir de cuivre électrolytique et de métaux chimiquement purs.

Conjointement, l'étude structurale des transformations de phases a porté aussi sur les cuproaluminiums commerciaux (tableau 2).

3,1 - INFLUENCE DU FER -

L'addition de fer aux cuproaluminiums industriels est historiquement importante, puisqu'elle a été pratiquée dès 1912 aux Etats-Unis d'Amérique par l'AMPCO qui, depuis cette époque, commercialise des alliages ternaires comportant des additions de fer de l'ordre de 3 %.

A part quelques exceptions comme les cuproaluminiums monophasés α qui ne contiennent pas normalement du fer, les alliages commerciaux contenant plus de 8 % d'aluminium ont presque invariablement une addition de fer.

L'addition de fer augmente la résistance et la limite d'élasticité sans diminuer l'allongement.

Dans les alliages monophasés, le fer commence à précipiter quand la température baisse au-dessous de 1 000°C environ, tandis que dans les alliages diphasés à plus grande teneur en aluminium, le fer ne précipite que lorsque la température tombe vers 850°C. La solubilité du fer à haute température varie ainsi selon la teneur en aluminium.

La solubilité du fer en dessous de 550°C dans les conditions d'équilibre est de moins de 1 % selon Yutaka. Cependant, une proportion de fer peut être retenue en solution par trempe à haute température, un chauffage ultérieur provoquant quelques précipitations. Un durcissement, d'après Yutaka, est réalisé par ces moyens, bien que ceux-ci ne soient nullement utilisés industriellement.

Repères	Désignation	COMPOSITION				
	AFNOR	Cu %	Al %	Fe %	Ni %	Mn %
a	U-Al0	90,5	9,5			
b	U-Al0Fe1	89,5	9,5	1		
c	U-Al0Fe2	88,5	9,5	2		
d	U-Al0Fe4	86,5	9,5	4		
e	U-Al0N1	89,5	9,5		1	
f	U-Al0N2	88,5	9,5		2	
g	U-Al0N3	87,5	9,5		3	
h	U-Al0N4	86,5	9,5		4	
i	U-Al0N5	85,5	9,5		5	
j	U-Al0M2	88,5	9,5			2
k	U-Al0M4	86,5	9,5			4
l	U-Al0M6	84,5	9,5			6
m	U-Al0M8	82,5	9,5			8
n	U-Al0Fe4N2	84,5	9,5	4	2	
o	U-Al0Fe4M2	84,5	9,5	4		2
p	U-Al0Fe4M5	81,5	9,5	4		5
q	U-Al0N4M2	84,5	9,5		4	2
r	U-Al0N4M5	81,5	9,5		4	5

Tableau 1

(Composition de principe)

Repères	Désignation	COMPOSITION					
	AFNOR	Cu %	Al %	Fe %	Ni %	Mn %	Zn %
A	U-A8N	87,22	8,27	1,50	1,87	0,88	0,16
B	U-A8N4Fe	84,44	8,06	2,43	4,58	0,13	0,25
C	U-A9N	86,35	9,36	1,62	1,64	1,02	t
D	U-A9N4Fe	83,48	9,07	2,35	4,26	0,72	
E	U-A9N4Fe4	79,06	9,45	4,50	4,52	1,05	0,93
F	U-A9N5Fe	81,60	9,15	2,63	4,76	1,55	0,195
G	U-A9N5Fe4	80,05	8,99	4,40	4,96	1,26	0,18
H	U-A9N5Fe4	80,04	9,26	4,15	5,00	1,03	0,17
I	U-A9N5Fe5	79,85	9,33	4,98	5,08	0,55	0,15
J	U-A9N5Fe5	80,07	9,60	4,79	5,26	0,20	
K	U-A9N6Fe5	78,25	9,45	5,00	5,54	1,49	t
L	U-A10	89,34	10,48	0,045	0,01	t	0,03
M	U-A10M	87,55	9,92	0,21	0,22	2,06	t
N	U-A10N2	84,09	10,04	1,70	2,16	1,19	
O	U-A10N2	84,85	10,07	1,66	2,19	1,16	
P	U-A10N3Fe	84,08	9,07	2,00	2,05	1,00	
Q	U-A10Fe5N4	79,68	10,20	4,57	4,05	1,33	0,15
R	U-A10Fe5N5	78,72	10,12	4,59	4,57	1,52	0,38
S	U-A10Fe5N5	78,00	10,24	5,20	4,76	1,39	0,30
T	U-A11Fe5N5	78,14	11,00	4,75	4,52	1,33	0,06
U	U-M9A8Fe	77,6	8,35	3,27	1,95	8,70	0,23
V	U-M12A7	74,95	7,35	2,99	2,08	12,25	0,23
W	U-M12A8	75,40	8,02	2,68	2,00	11,75	
X	U-A7F2	90,80	6,91	2,15	0,01	0	0,025
Y	U-A8	91,24	8,52	0,05	0,02	0,005	0,065

Tableau 2

Le fer apparaît micrographiquement sous deux formes de précipités, en rosettes ou en particules fines dispersées.

Les petites particules de fer distribuées à travers la structure ont pour effet d'empêcher la croissance du grain, ce qui représente l'avantage le plus important de l'addition du fer.

La zone de fins précipités semble correspondre à la phase α initiale occupant les régions centrales des grains, tandis que la phase α dépourvue de précipités fins, mais comportant des constituants au fer coalescés semble correspondre à la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (Mi 31) dans les régions voisines des joints de grain.

R. Paton et D. Arnaud (19) ont d'ailleurs montré par analogie, à la microsonde de Castaing, que la teneur en fer de la phase α était supérieure à celle de la phase β . Par ailleurs, leurs essais ont montré que la teneur en fer de la phase α était plus élevée que celle de l'eutectoïde $\alpha + \gamma_2$, une étude systématique réalisée à partir d'échantillons de provenance très diverses leur ayant montré que le partage entre les deux phases, du fer dissous, est une loi tout à fait générale et qu'il y a près de deux fois plus de fer dans la phase α que dans l'eutectoïde. Il semble, par ailleurs, que l'écart soit d'autant plus grand que la teneur en fer est plus élevée et, d'autre part, la présence de manganèse tend à atténuer cet écart. Les auteurs ont observé que les précipitations de fer avaient une tendance marquée à se placer aux frontières α -eutectoïde $\alpha + \gamma_2$. Nous avons vérifié cette forme de précipitation dans les alliages fortement alliés au fer et aussi au nickel, surtout les alliages de fonderie (Mi 31).

Pour l'affinement du grain, il n'y a pas lieu de dépasser la teneur de 1 % par contre, la recherche de hautes caractéristiques mécaniques peut conduire à introduire jusqu'à 6 % de fer. Le seul obstacle est la résistance à la corrosion à l'eau de mer, et même à la corrosion atmosphérique, car ces cuproaluminiums rouillent aussi bien sur la peau de fonderie que sur les surfaces usinées. Pour un affinement complet du grain 2,5 à 3 % de fer suffisent.

Lorsque l'alliage contient en outre du nickel, on peut distinguer la phase χ de la phase au fer. En effet, il est relativement difficile de différencier micrographiquement la phase au fer se présentant sous forme de rosettes bleutées après attaque au chlorure ferrique de la phase χ au fer et au nickel, mais toutefois une attaque au réactif métal à 4 % met en évidence une réaction plus rapide de la phase au fer, celle-ci virant rapidement au noir. L'enrouillement des alliages correspond probablement à la mise en solution cationique des rosettes de phase au fer ou de phase χ . L'attaque micrographique donne, en effet, autour des particules les plus développées, un liseré noir (Mi 32) qui correspond à un "déchaussement" progressif. La rapidité de l'attaque chimique est, en outre une présomption de rouillabilité.

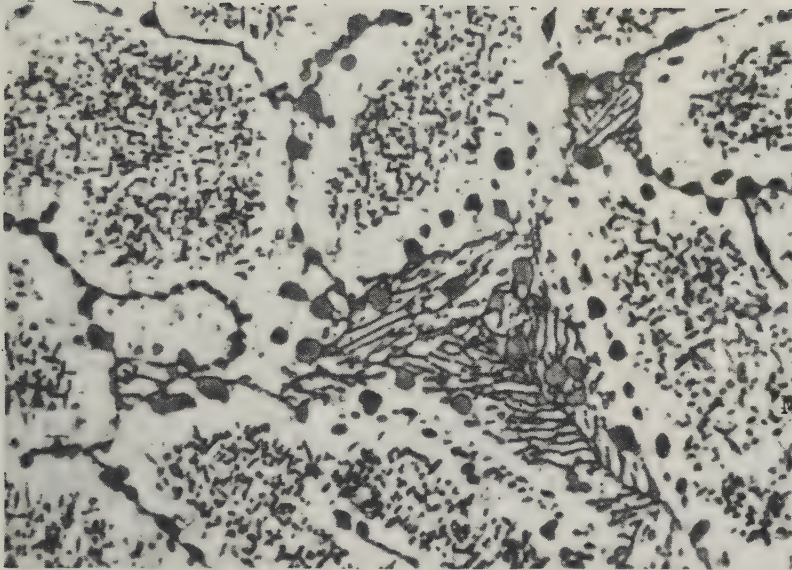
Par ailleurs, les rosettes de phase kappa sont non seulement des centres d'oxydation, mais elles peuvent aussi favoriser la formation de couples électrochimiques et constituer des amorces importantes pour la cavitation.

3,11 - Structure d'alliages ternaires à 1, 2 et 4 % de Fer

Les alliages ternaires repérés b, c, d dans le tableau 1 ont été recuits à 800°C pendant 2 heures, puis refroidis lentement au four porte ferrée ($V=2^\circ\text{C/hr}$).

A l'observation microscopique, dès 1 % de fer (Mi 33), nous remarquons une précipitation très fine localisée toujours à proximité des plages d'eutectoïde, encadrant ces plages. La précipitation des particules fines est plus importante pour 2 % de fer (Mi 34), mais tout en s'étendant au-delà de l'eutectoïde, cerne toujours ce dernier. Il faut atteindre l'alliage à 4 % de fer (Mi 35) pour voir les précipitations de fer gagner la phase α proeutectoïde d'une manière uniforme, sans localisation préférentielle. La précipitation semble d'ailleurs tout aussi uniforme dans les plages même d'eutectoïde.

Remarquons que, pour ces alliages recuits après leur solidification, le fer ne paraît pas avoir tendance à se localiser dans les joints de grain.



Mi 31

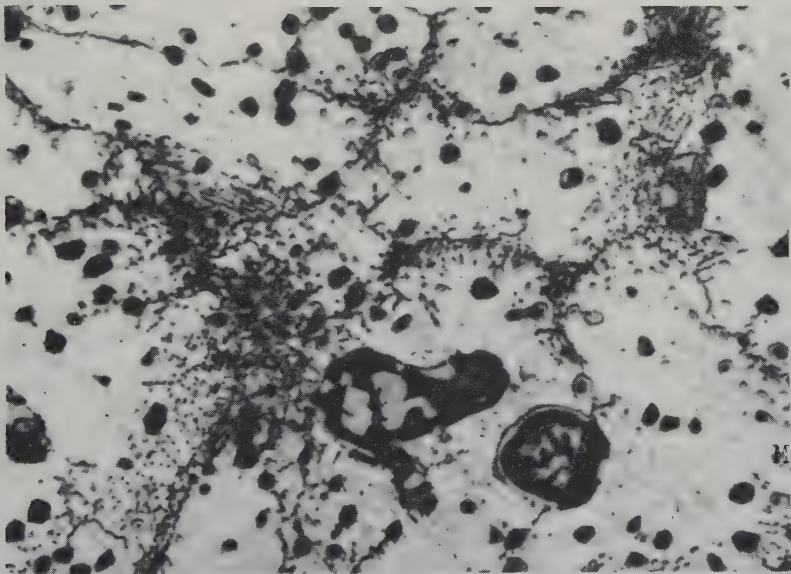
Alliage I

Recuit 800°C

t = 2 h

Refroidissement au four
alignements de précipités
au fer.

g = 1 000



Mi 32

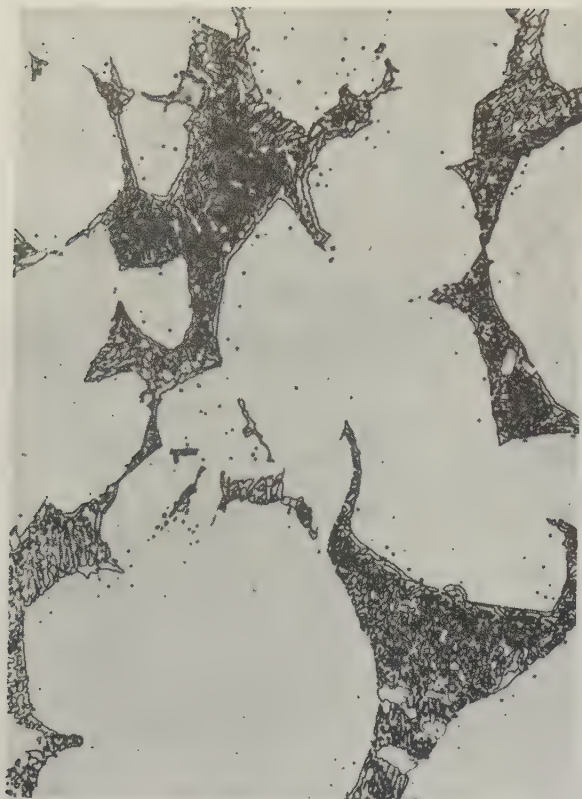
Alliage Q

Recuit 800°C

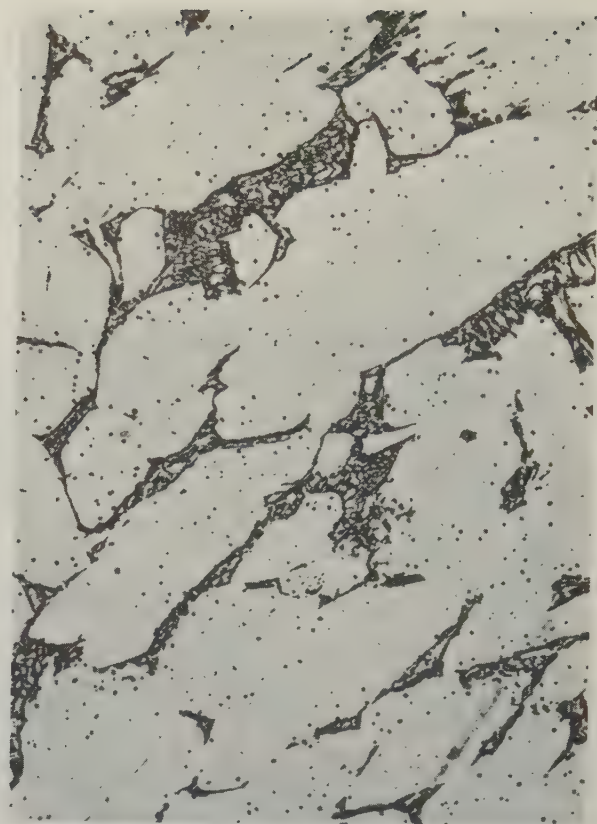
t = 2 h

Refroidissement au four.
déchaussement des précipités
au fer.

g = 1 000



$g = 200$ U-AlOFe₁ Mi 33



$g = 200$ U-AlOFe₂ Mi 34



$g = 200$ U-AlOFe₄ Mi 35



$g = 1\ 000$ U-AlOFe₄ Mi 36

De 1 à 4 % de fer, la texture de l'eutectoïde ne paraît pas affectée et reste semblable à celle des alliages binaires de même concentration en aluminium. L'attaque chimique au chlorure ferrique met toutefois en évidence une réaction violente de la phase γ_2 , surtout dans le cas des alliages à 4 % de fer (Mi 36).

3,2 - INFLUENCE DU NICKEL -

Le nickel est rarement inclus dans les cuproaluminiums sans que le fer soit aussi présent. Le seul alliage contenant uniquement du nickel est un alliage utilisé pour la fabrication de tubes, il contient 7 % d'aluminium et 2 % de nickel.

La structure d'un tel alliage est manophasée sous des conditions normales de refroidissement, toutefois Alexander a montré qu'aux vitesses faibles de refroidissement, une phase Ni-Al précipite dans les grains (20).

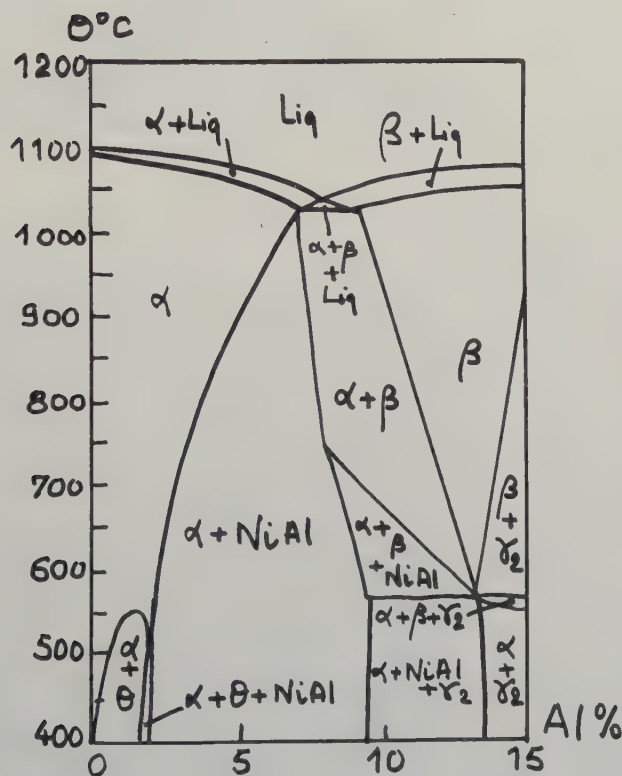


Diagramme Cu-Al-Ni à 3 % Ni
Alexander

Avec le nickel, la limite élastique augmente très sensiblement, le grain se fractionne considérablement, la texture de Widmanstätten est par ailleurs accentuée.

D'ailleurs, un dosage judicieux des métaux additionnels, permet non seulement d'agir sur les propriétés mécaniques, mais aussi sur la texture des alliages. Celle-ci est en effet de première importance en ce qui concerne la résistance à la cavitation (21). Cette opinion est confirmée par les travaux des Allemands Schwartz et Mantel qui concluent que le type de texture d'un matériau joue un rôle important dans la cavitation et qu'une texture à grain fin présente une plus grande résistance à la cavitation, dans la mesure toutefois où cet alliage est le plus ductile.

D'après Paton et Arnaud (19) la teneur en nickel de la phase eutectoïde dans les alliages au fer et au nickel est toujours supérieure à celle de la phase α . Ce résultat est valable quelle que soit la nature des autres éléments d'addition en particulier le manganèse. Il est valable aussi quelle que soit la vitesse de refroidissement de l'alliage et la proportion des phases. En règle générale, la teneur en nickel de la phase α est, environ, les 3/5 de la phase eutectoïde.

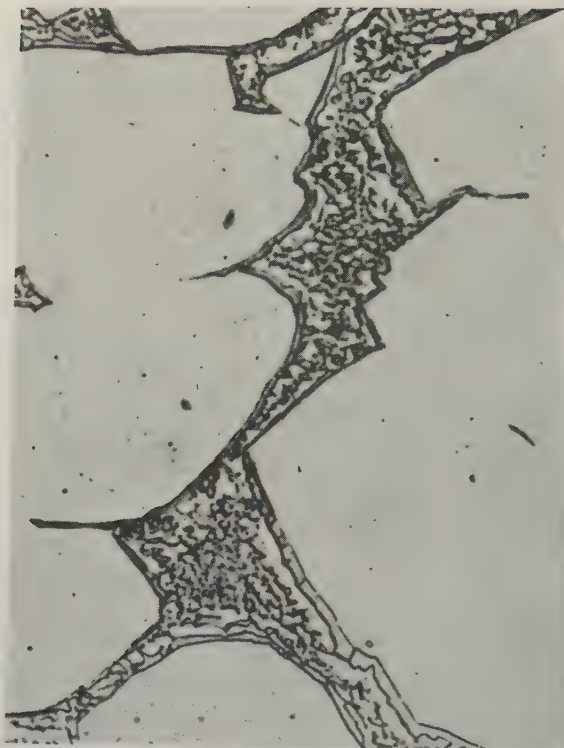
3,21 - Structure d'alliages ternaires à 1, 2, 3, 4 et 5 % de nickel

Comme pour les alliages b, c, d, les alliages e, f, g, h, i, ont été recuits à 800°C pendant deux heures et refroidis lentement au four porte fermée.

Pour une addition de 1 % de nickel (Mi 37) nous n'observons pas de précipitation, du moins visibles au microscope optique. Toutefois, par rapport à la texture de l'eutectoïde dans les alliages binaires et les alliages cuivre-aluminium-fer, l'aspect de celle-ci dans ces alliages au nickel est assez différent. En effet, d'une part, les plages d'eutectoïde sont ceinturées par un liseré homogène et continu (Mi 38) et, d'autre part, l'agrégat proprement dit est extrêmement fin et d'aspect globulaire.



$g = 400$ U-ALON1 Mi 37



$g = 800$ U-ALON1 Mi 38



$g = 400$ U-ALON3 Mi 39



$g = 1\ 000$ U-ALON5 Mi 40

Le liseré est certainement constitué de phase γ_2 , mais une phase γ_2 enrichie en nickel. On peut comparer cet aspect de liseré à l'agrégat eutectoïde des alliages cuivre-étain, la phase δ expulsé de l'eutectoïde au refroidissement se présentant en liseré homogène semblable à celui des alliages cuivre-aluminium-nickel.

Dans les alliages à 3 % de nickel, apparaît une précipitation mixte de particules très fines et de plaquettes très minces localisées aux centres des plages de phase α proeutectoïde (Mi 39). D'après le diagramme Cu-Al-Ni d'Alexander, il s'agirait d'une phase Ni-Al. Par ailleurs, les plages granuleuses très fines de l'eutectoïde tendent à diminuer au profit des liserés qui s'épaississent.

Pour une addition de 5 % de nickel, il subsiste très peu de plages sous forme d'agrégat très fin semblable aux précédents (Mi 40). Par contre, il ne subsiste que les liserés qui s'étendent dans toute la matrice. Par ailleurs, les proportions de plaquettes de phase Ni-Al ont augmenté et les précipitations sont nettement orientées. Remarquons que les phases précipitées restent localisées aux centres des plages de phase α , laissant une bande de phase α homogène autour des liserés.

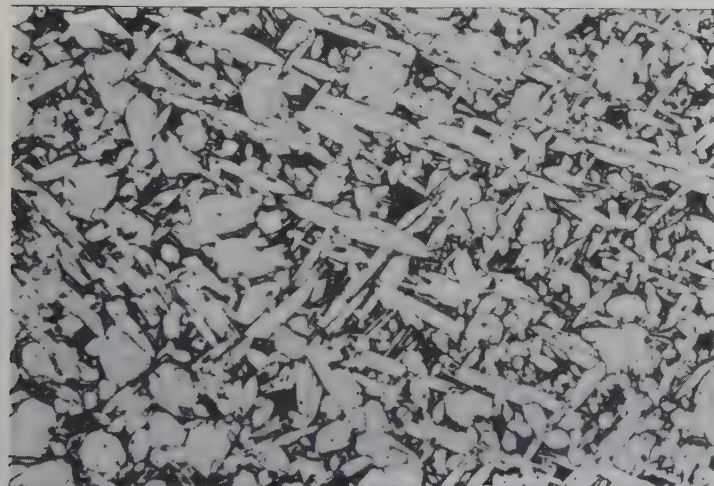
3,3 - INFLUENCE DU MANGANESE -

Le manganèse augmente sensiblement la résistance et l'allongement. Ainsi, l'addition à 8 % d'aluminium de 3 % de manganèse augmente la résistance de 30 à 40 hbar, l'allongement étant conservé et voisin de 50 %.

Sur la texture des alliages, son influence est caractéristique, les grains sont relativement fins et allongés (Mi 41), lorsque l'addition en manganèse est élevée. Par ailleurs, la texture pour des additions moyennes de 1 à 5 % est très uniforme et granulaire. En ce qui concerne la répartition du manganèse, il y a toujours un léger excès de manganèse dans l'eutectoïde, excès de l'ordre de 20 %. Il reste du même ordre de grandeur dans le cas des alliages à 13 ou 14 % de manganèse, qui sont davantage d'ailleurs des cupromanganèses à l'aluminium que des cuproaluminiums traditionnels.

L'addition de 2 à 8 % de manganèse (alliages j, k, l, m) n'entraîne aucune précipitation des types précédents comme dans les alliages au fer ou au nickel. On remarque surtout, comme pour l'alliage à 8 % de manganèse (Mi 42), que la transformation $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ ne s'est pas produite pour une vitesse de refroidissement identique à celle utilisée dans les alliages ternaires précédents. On observe, par ailleurs, dans les plages de phase β non transformée une germination aciculaire de la phase α s'étant produite au refroidissement.

En comparaison avec les alliages binaires et les alliages ternaires au fer et au nickel, on voit donc que le manganèse abaisse considérablement le palier eutectoïde. Pour l'alliage à 4 % de manganèse, la température du palier eutectoïde semble passer vers 500°C et même s'abaisser vers 450°C pour l'alliage à 8 % de manganèse.



Alliage W brut de fonderie Mi 41



g = 1 000 alliage C-Al0M8(m) Mi 42

3,4 - CONSEQUENCES DE L'ETUDE DE L'INFLUENCE SEPARÉE DES ÉLÉMENTS D'ADDITION -

L'observation des structures des alliages ternaires pour des teneurs différentes en fer, nickel et manganèse permet une détermination structurale beaucoup plus aisée et moins aléatoire dans les alliages complexes industriels.

Cette étude offre, en effet, l'avantage d'une détermination qualitative de la nuance, relativement exacte. Toutefois, une détermination de la nuance d'une manière quantitative est souvent possible, au moins pour un ou deux éléments d'addition.

Ainsi, l'observation dans un alliage complexe, recuit à 800°C pendant 2 heures et refroidi lentement au four, de plaquettes et bâtonnets, ainsi que de fins précipités globulaires aux centres des plages de phase α proeutectoïde, permet de conclure à la présence de nickel dans cet alliage, en assez forte proportion (Mi 43).

En effet, prenons le cas du cuproaluminium au nickel dont la concentration en ce dernier élément est de 5 % (Mi 44).

Nous observons exactement la même texture des précipités, ainsi que la lisière caractéristique de phase α proeutectoïde exempte de tout précipité.

Par ailleurs, d'après la micrographie 43, nous remarquons des globules et des rosettes de phase au fer en assez grande proportion, ce qui nous fait penser que l'addition de fer est aussi importante dans cet alliage. Nous retrouvons le mode caractéristique de précipitation de cette phase au fer encadrant les plages d'agrégat eutectoïde.

Nous remarquons aussi que les rosettes de phase au fer s'alignent aux joints des grains. Cette précipitation de la phase au fer dans les joints de grain est propre aux alliages coulés industriellement car, en effet, lors de la coulée des alliages au four à vide, la précipitation de phase au fer présente un aspect beaucoup plus fin.

En réalité, l'alliage représenté par la micrographie 43 a la composition suivante :

Cu = 80,07 - Al = 9,60 - Fe = 4,79 - Ni = 5,26 - Mn = 0,20 %.

La présence de manganèse en faible proportion, comme on le rencontre généralement, n'est pas détectable micrographiquement. Toutefois, lorsque cet élément est l'élément d'addition prépondérant, la structure des alliages correspondants s'explique facilement. En effet, la transformation $\beta \Rightarrow \alpha + \gamma_2$ pour des vitesses de refroidissement même faibles est rarement effectuée et les plages de phase β non transformée présentent une texture bien caractéristique.

En ce qui concerne le fer, la présence de cet élément est toujours mise en évidence par les globules et les rosettes de phase au fer (Mi 45).

Les micrographies électroniques représentées en (Mi 46 et Mi 47) représentent le détail des lamelles de phase γ_2 dans les cuproaluminiums alliés et non alliés.

Alliage J

recuit 800°C

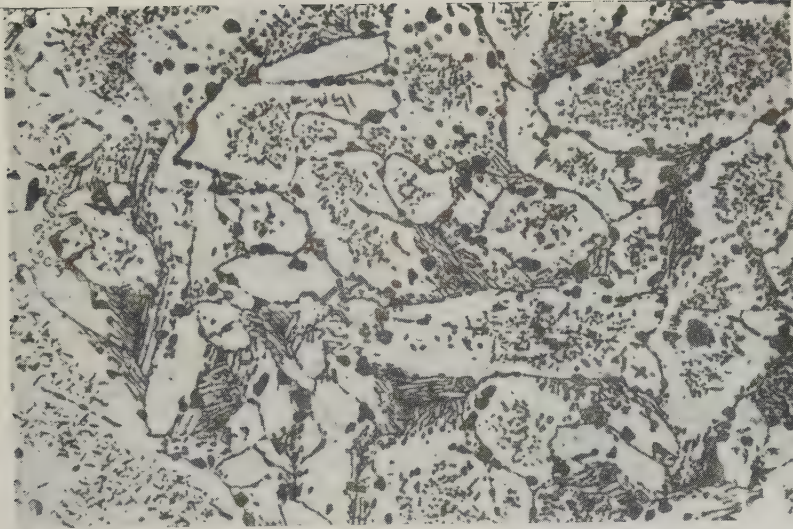
t = 2 h

refroidissement au four

mise en évidence de la

présence de nickel

g = 400



Mi 43

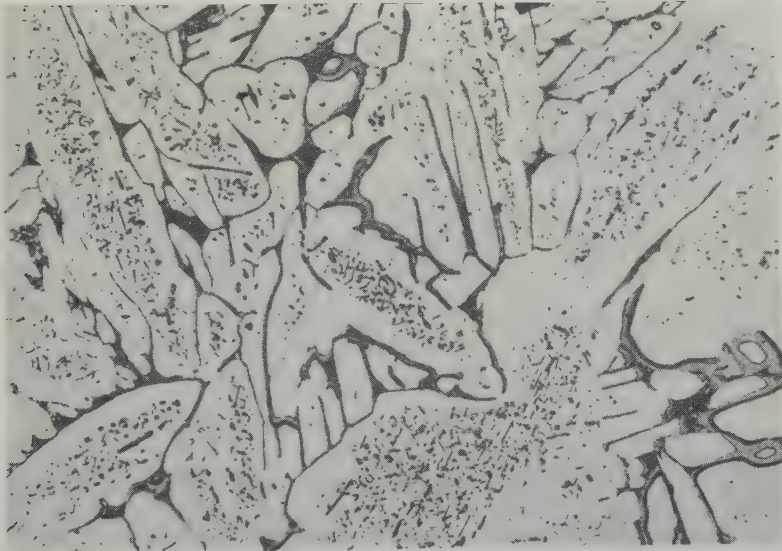
Alliage i

recuit 800°C

t = 2 h

refroidissement au four

g = 400



Mi 44

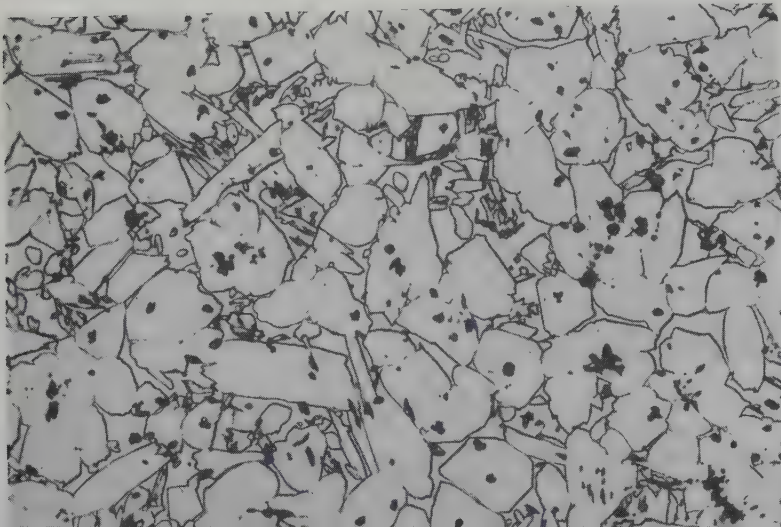
Alliage U

Recuit 800°C

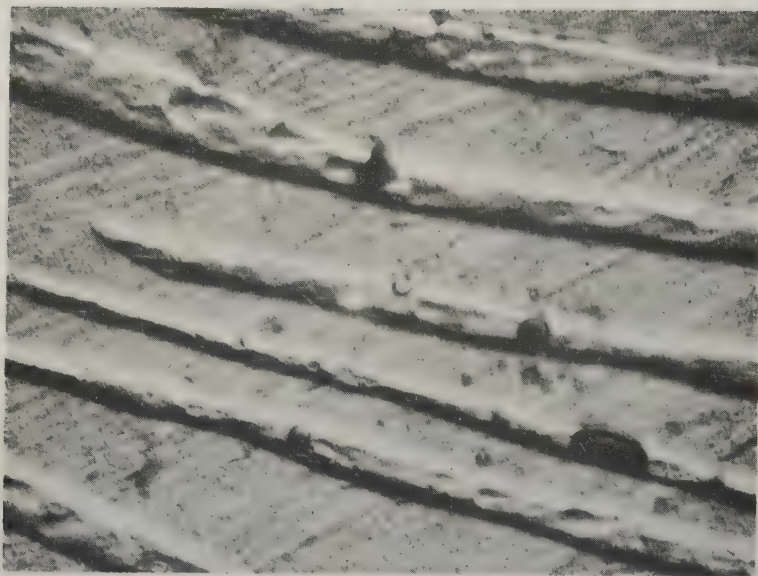
t = 2 h

rosettes de phase au fer

g = 400



Mi 45



Alliage binaire

U-Al10

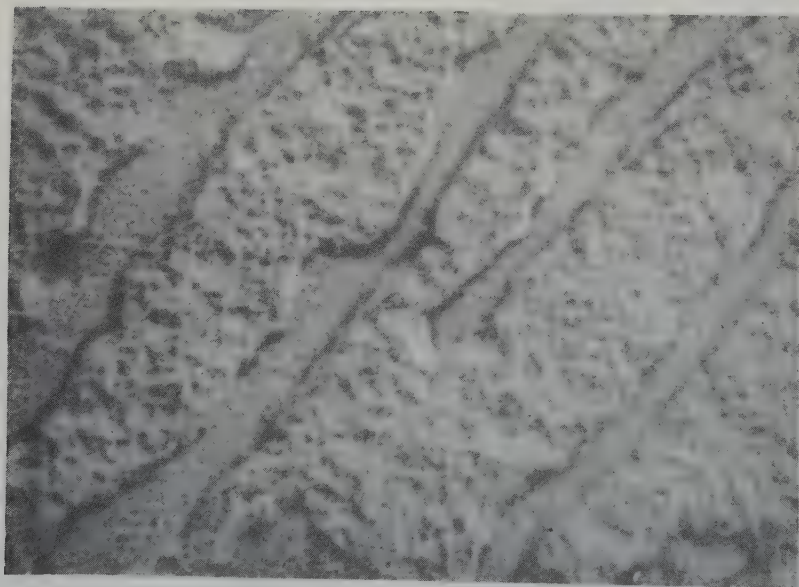
brut de fonderie

lamelles de phase γ_2
de l'agrégat $\alpha + \gamma_2$

Micrographie électronique

$g = 8\ 000$

Mi 46



Alliage complexe

alliage I

brut de fonderie

lamelles de phase γ_2 riche
en élément d'addition
(Ni-Fe), dans l'agrégat
 $\alpha + \gamma_2$

Micrographie électronique

$g = 9\ 000$

Mi 47

3,5 - DETERMINATION DU TITRE EN ALUMINIUM FICTIF DANS LES CUPROALUMINIUMS COMPLEXES INDUSTRIELS -

La variation des proportions d'eutectoïde dans les alliages complexes industriels faiblement ou fortement alliés, nous a conduit à rechercher l'aluminium équivalent ou fictif dans ces alliages. Corrélativement, nous avons cherché à établir une comparaison avec les aciers pour lesquels a été déterminé un pourcentage de carbone fictif, dû à la présence d'éléments d'addition dans l'acier, comme le phosphore, le silicium et le manganèse, le chrome et le nickel, l'expression donnant le carbone fictif étant pour les aciers :

$$C' = C + 0,5 P + 0,15 Mn + 0,10 Cr + 0,08 Ni$$

Dans nos essais, des échantillons de diverses nuances (tableau 1) ont été recuits au four à 800°C pendant 2 heures, une série a été refroidie à l'air, l'autre série au four porte fermée ($V = 2^{\circ}\text{C/mn}$).

Après une préparation métallographique soignée, des micrographies ont été réalisées sur chaque échantillon au grossissement 50, 100 ou 200 selon le cas, en tenant compte de la grosseur du grain et de la dispersion des plages d'eutectoïde.

A partir de ces micrographies, les teneurs en eutectoïde ont été déterminées dans chaque alliage au moyen d'une grille tracée sur du plexiglass, grille dont les carreaux ont 2 mm de côté. A l'intersection de deux lignes, si l'on se trouve en phase eutectoïde, on compte une unité, alors que si l'on se trouve à la limite d'une plage d'eutectoïde, on compte une demi-unité. L'évaluation fut ainsi faite, à partir de 1 000 pointés et ceux-ci vérifiés trois fois. La teneur d'eutectoïde fut de cette façon déterminée directement pour chaque nuance d'alliage.

3,51 - Calcul direct de l'aluminium fictif à partir de la teneur en eutectoïde

A partir de la teneur en eutectoïde, la teneur en aluminium fictif a été déterminée par la règle classique des segments inverses appliquée sur le palier eutectoïde, correspondant sur le diagramme binaire à une température de 565°C pour des compositions comprises entre 9,4 et 11,8 % d'aluminium.

Sachant que l'eutectoïde a une concentration en aluminium de 11,8 %, soit x la teneur en aluminium fictif cherchée et e la teneur en eutectoïde dans l'alliage déterminé au moyen de la grille.

On a :

$$\frac{11,8 - 9,4}{x - 9,4} = \frac{100}{e}$$

$$\text{soit } x = 9,4 + 2,4 e$$

Nous avons supposé arbitrairement en première approximation que l'influence des éléments d'addition donne une relation linéaire comme dans le cas des aciers.

En désignant par :

Al' : la teneur d'aluminium fictif (déterminée à partir des micrographies)

Al : la teneur d'aluminium déterminée par l'analyse chimique

Fe : la teneur en fer

Ni : la teneur en nickel

Mn : la teneur en manganèse

La teneur des trois derniers éléments est déterminée par l'analyse chimique,

On peut alors poser la relation :

$$Al' = Al + a Fe + b Ni + c Mn$$

Le rôle du zinc a été négligé, sa présence se manifestant souvent sous forme de traces.

Les inconnues sont donc les coefficients a, b, c positifs ou négatifs, caractérisant la variation respective qu'ils entraînent sur la teneur en aluminium fictif, en fonction des additions de fer, de nickel et de manganèse.

en posant $y = Al' - Al$

on obtient le système S :

$$\left. \begin{array}{l} a_1 Fe_1 + b_1 Ni_1 + c_1 Mn_1 = y_1 \\ \vdots \\ a_i Fe_i + b_i Ni_i + c_i Mn_i = y_i \\ \vdots \\ a_n Fe_n + b_n Ni_n + c_n Mn_n = y_n \end{array} \right\} S$$

Pour chaque équation, l'égalité posée n'est pas rigoureusement exacte et on a :

$$a_i Fe_i + b_i Ni_i + c_i Mn_i - y_i = R_i,$$

R_i étant l'erreur.

Le calcul des coefficients a, b et c a été effectué sur ordinateur IBM 650 par application de la méthode des moindres carrés.

Méthode des moindres carrés :

soit le système :

$$S \quad \left\{ \begin{array}{l} a_1 x_{11} + a_2 x_{21} + a_3 x_{31} + \dots + a_n x_{n1} = y_1 \\ \vdots \\ a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i} + a_3 x_{3i} + \dots + a_n x_{ni} = y_i \\ \vdots \\ a_1 x_{1p} + a_2 x_{2p} + a_3 x_{3p} + \dots + a_n x_{np} = y_n \end{array} \right.$$

Le problème consiste à trouver les valeurs moyennes des a_i qui vérifient les p équations du système (S).

On a :

$$S \quad AX = Y \quad . \text{ Posons } AX - Y = R$$

La matrice colonne R qui devrait être nulle ne l'est pas en réalité du fait des valeurs moyennes a_i .

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 x_{11} + a_2 x_{21} + \dots + a_n x_{n1} - y_1 = R_1 \\ \vdots \\ a_1 x_{1p} + a_2 x_{2p} + \dots + a_n x_{np} - y_p = R_p \end{array} \right.$$

Calculons $f = \sum_{i=1}^p R_i^2$ et essayons de rendre f minimal

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f}{\partial a_1} = 0 = 2 \sum R_i \frac{\partial R_i}{\partial a_1} \text{ avec } \frac{\partial R_i}{\partial a_1} = x_{1i} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial a_n} = 0 = 2 \sum R_i \frac{\partial R_i}{\partial a_n} \text{ avec } \frac{\partial R_i}{\partial a_n} = x_{ni} \end{array} \right.$$

Le système (1) devient donc :

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^p R_i x_{1i} = 0 \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^p R_i x_{ni} = 0 \end{array} \right.$$

En remplaçant les R_i par leurs valeurs, on obtient :

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} (\sum x_{1i})^2 a_1 + (\sum x_{1i} x_{2i}) a_2 + \dots + (\sum x_{1i} x_{ni}) a_n = \sum x_{1i} y_i \\ (\sum x_{ji} x_{1i}) a_1 + (\sum x_{ji} x_{2i}) a_2 + \dots + (\sum x_{ji} x_{ni}) a_n = \sum x_{ji} y_i \\ (\sum x_{ni} x_{1i}) a_1 + (\sum x_{ni} x_{2i}) a_2 + \dots + (\sum x_{ni})^2 a_n = \sum x_{ni} y_i \end{array} \right.$$

Le système (I) est un système linéaire aux inconnues a_1, a_2, a_n qui, résolu, donne les valeurs moyennes de a_1 qui satisfont au système (S).

D'après les calculs successifs, nous avons été conduits à la formule suivante :

$$Al' = Al - 0,35 Fe + 0,43 Ni + 0,19 Mn$$

Cette formule est très générale et dans sa stricte application doit être appliquée judicieusement. Elle s'applique lorsque les trois éléments fer, nickel et manganèse sont présents dans l'alliage. Par ailleurs, pour sa validité, on considérera cette formule lors de vitesse de refroidissement de 2 à 3°C/mn.

Lorsqu'elle est appliquée à un ensemble d'alliage, l'intérêt de cette formule est de prévoir les réactions diverses de ces alliages aux traitements thermiques.

CHAPITRE IV

-:-:-

CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES A L'ECHAUFFEMENT

A l'échauffement, les transformations de phases dans les alliages usuels complexes sont aussi variées qu'au refroidissement.

L'étude par trempes isochrones d'alliages industriels met en évidence la complexité de ces transformations de phases.

La mise en évidence de l'influence séparée des éléments d'addition s'avère encore là nécessaire pour juger de l'influence de ces éléments sur la cinétique des transformations, et pour classer par la suite les différents alliages commerciaux selon l'influence conjointe des éléments d'addition.

4,1 - TREMPES ISOCHRONES -

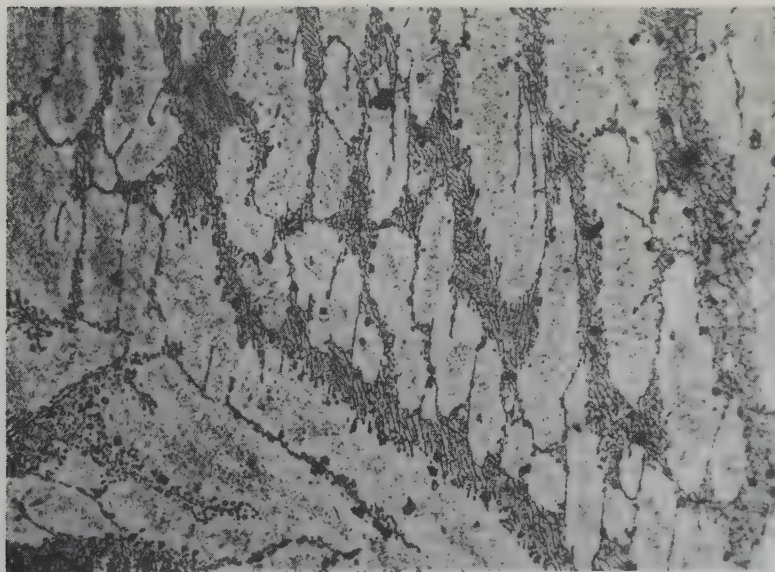
Dans cet essai, les échantillons de l'alliage étudié sont introduits directement au four à la température choisie, maintenu 1 h en température, puis trempés à l'eau salée à 20°C environ.

Prenons le cas d'un alliage complexe (G) de composition :

Cu = 80,05 % - Al = 9 % - Fe = 4,40 % - Ni = 4,96 % - Mn = 1,26 %

Cet alliage est l'un des plus employés en France pour la coulée des hélices marines.

Chauffé à 800°C pendant une heure et refroidi lentement au four ($V=2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$) la transformation a lieu presque totalement dans cet alliage, il présente alors une structure α - eutectoïde $\alpha + \delta_2$ (Mi 49), par ailleurs, des globules de phase au fer et des précipités dans la phase α proeutectoïde sont visibles.



g = 400

Alliage G

recuit $\theta = 800^{\circ}\text{C}$
 $t = 1 \text{ h}$

refroidissement lent

structure :

phase α

eutectoïde $\alpha + \delta_2$

phase confuse (précipités)

Mi 49

Bien qu'au chauffage, le diagramme binaire Cu-Al laisse prévoir à 565°C, la disparition de l'eutectoïde, en fait cet eutectoïde paraît relativement stable,

puisqu'il ne disparaît totalement, du moins en ce qui concerne les phases décomposées de l'agrégat que vers 860°C.

A partir de 600°C, nous remarquons l'accroissement des précipités dans les plages de phase α proeutectoïde, prenant l'allure d'une phase confuse (Mi 50). Cette phase confuse est constituée ainsi de fins précipités globulaires et parfois de petits bâtonnets. Cette précipitation nous rappelle celle observée dans les alliages ternaires au nickel, qui serait une précipitation fine de phase Ni-Al. Toutefois, on peut attribuer au fer, une partie de cette précipitation du fait que, d'une part ce dernier se retrouve en grande partie dans la phase α d'après Arnaud (19), et d'autre part d'après les observations de Yutaka qu'un chauffage ultérieur à la mise en solution provoque quelques précipitations. D'ailleurs une attaque au métal après polissage met en évidence la présence de fer dans les plages de phase α . Il s'agit peut être aussi de précipitations de phases plus complexes que la phase Ni-Al et la phase au fer.

L'augmentation de la température de chauffage met en évidence une coalescence de la phase γ_2 (Mi 51) : Remarquons que cette phase γ_2 est une phase alliée au nickel et au fer et non une phase γ_2 pure. Certains auteurs pensent même que cette phase pourrait être du type Ni-Al. Etant donné que les raies de diffraction aux rayons X de la phase Ni-Al sont très proches de celles de la phase γ_2 , l'incertitude demeure.

La coalescence de la phase γ_2 commence pour cet alliage à 730°C.

A 790°C, une phase nouvelle apparaît (Mi 51), qui réagit d'ailleurs assez violemment au chlorure ferrique. Cette phase nous fait songer à la phase métastable dérivée de β observée lors du refroidissement de nombreux alliages. En plages isolées au début de son apparition, elle envahit progressivement la matrice lorsque la température augmente (Mi 52).

Conjointement à la précipitation de cette phase, nous assistons à une redissolution de la phase confuse précipitée au sein des plages de phase α , avec disparition totale vers 860°C, qui correspond aussi à la disparition des plages coalescées de phase γ_2 alliée, la structure devenant alors α, β martensitique, c'est-à-dire correspondant à la martensite β' (Mi 53).

La structure de l'alliage à partir de 860°C et au-dessus est alors conforme au diagramme d'équilibre, structure α, β . Le maintien à des températures plus élevées contribue au développement de la phase β .

Des phénomènes analogues se retrouvent dans les autres alliages au fer, au nickel et au manganèse. Ainsi les alliages D et F présentent la même cinétique de transformations de phases : phase confuse - phase intermédiaire - redissolution de la phase confuse avec disparition de la phase γ_2 alliée et structure finale α, β martensitique. Pour l'alliage D, voir les micrographies 54, 55, 56, 57, pour l'alliage F les micrographies 58, 59, 60, 61.

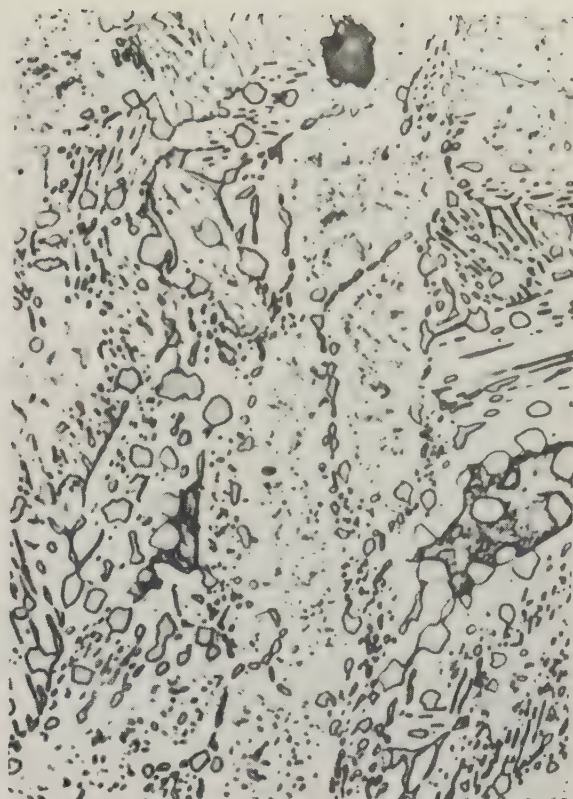
Pour une teneur à peu près équivalente en nickel, on observe moins de précipitations de phase confuse dans l'alliage F. Il y a là certainement influence de l'état initial de l'alliage. En effet, les alliages D et G sont coulés en fonderie et l'alliage a été de plus corroyé et recuit.

La micrographie 62, représente une micrographie électronique de l'alliage F trempé après chauffage à 800°C pendant 1 h. Nous pouvons remarquer la structure particulière de la phase dérivée de β , différente au point de vue texture d'une structure martensitique. Certains flots de phase γ_2 apparaissent coalescés, par ailleurs, cette phase γ_2 forme par endroits, une frontière entre la phase intermédiaire et la phase α .

Cette phase α présente une texture bien caractéristique. Il n'y a pas de doute que cette phase joue un rôle important comme matrice dans ces transformations. Dans ce cas présent (Mi 62), on peut supposer qu'il y a un phénomène de polygonisation de la phase α avec orientation très nette de micro-domaines de quelques dixièmes de micron.

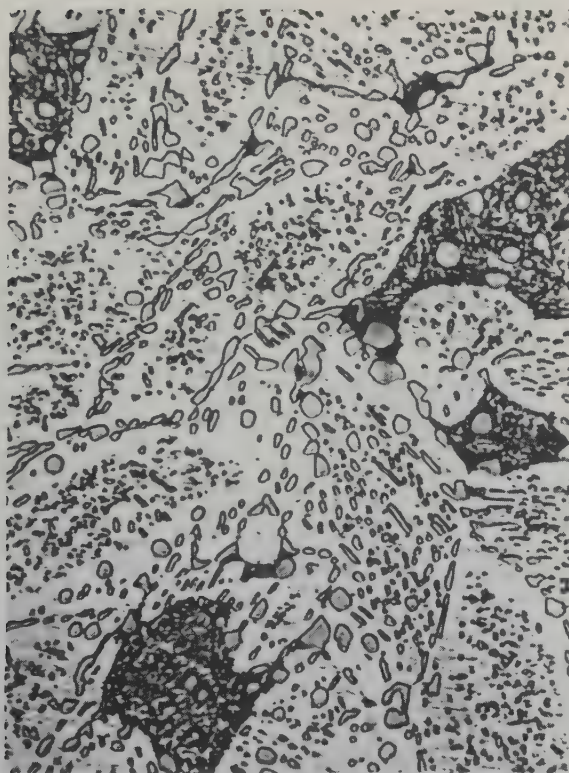


$g = 1\ 000$ $\theta = 600^{\circ}\text{C}$ Mi 50
précipitation de phase confuse

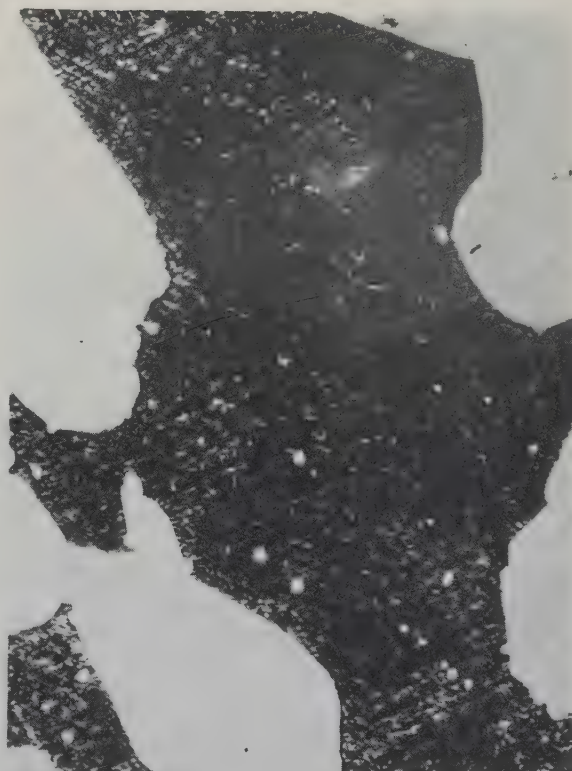


$g = 1\ 000$ $\theta = 790^{\circ}\text{C}$ Mi 51
apparition de phase intermédiaire

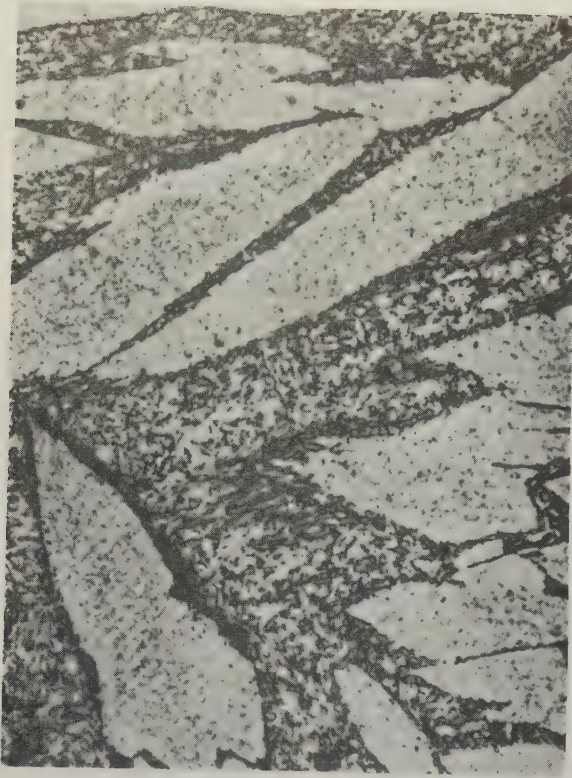
Alliage G



$g = 1\ 000$ $\theta = 810^{\circ}\text{C}$ Mi 52
redissolution de la phase confuse



$g = 1\ 000$ $\theta = 860^{\circ}\text{C}$ Mi 53
structure : phase α
martensite β'



$g = 1\ 000$ $\theta = 600^{\circ}\text{C}$ Mi 54
précipitation de phase confuse

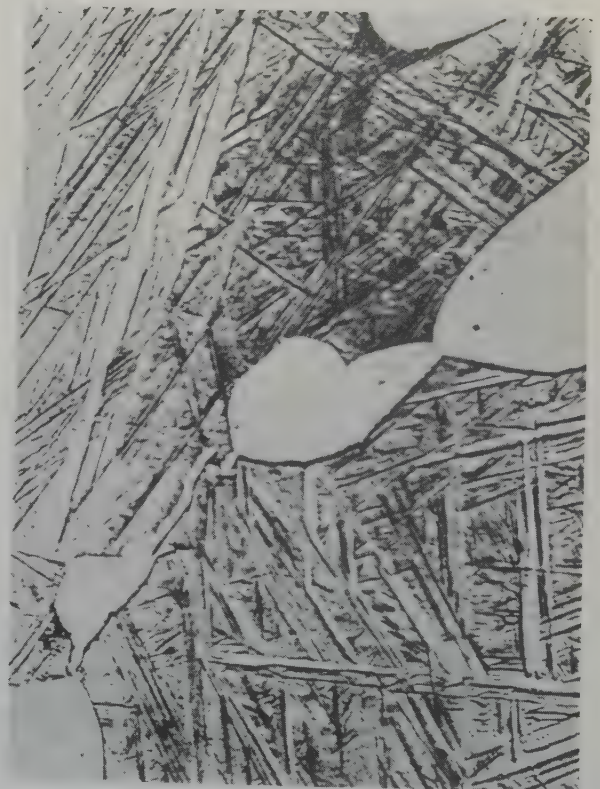


$g = 1\ 000$ $\theta = 795^{\circ}\text{C}$ Mi 55
apparition de phase intermédiaire

Alliage D



$g = 1\ 000$ $\theta = 860^{\circ}\text{C}$ Mi 56
maillage de la phase α



$g = 1\ 000$ $\theta = 1\ 000^{\circ}\text{C}$ Mi 57
structure phase α
martensite β'



$g = 1\ 000$ $\theta = 650^{\circ}\text{C}$ Mi 58
précipitation de phase confuse



$g = 1\ 000$ $\theta = 790^{\circ}\text{C}$ Mi 59
apparition de phase intermédiaire

Alliage F



$g = 1\ 000$ $\theta = 850^{\circ}\text{C}$ Mi 60
structure phase α
martensite β'
phase intermédiaire



$g = 1\ 000$ $\theta = 1\ 000^{\circ}\text{C}$ Mi 61
structure phase α
martensite β'

Friedel indique : "toute cellule polygonisée peut jouer le rôle de germe et il semble même qu'une polygonisation au moins partielle soit nécessaire pour la formation de germes" (22).

La polygonisation de la phase α jouerait ainsi un rôle important dans l'évolution de la germination et aussi dans la redissolution de la phase confuse. En effet, la dissolution de la phase confuse vers 860°C dans la phase α pourrait correspondre à une recristallisation de cette phase α .

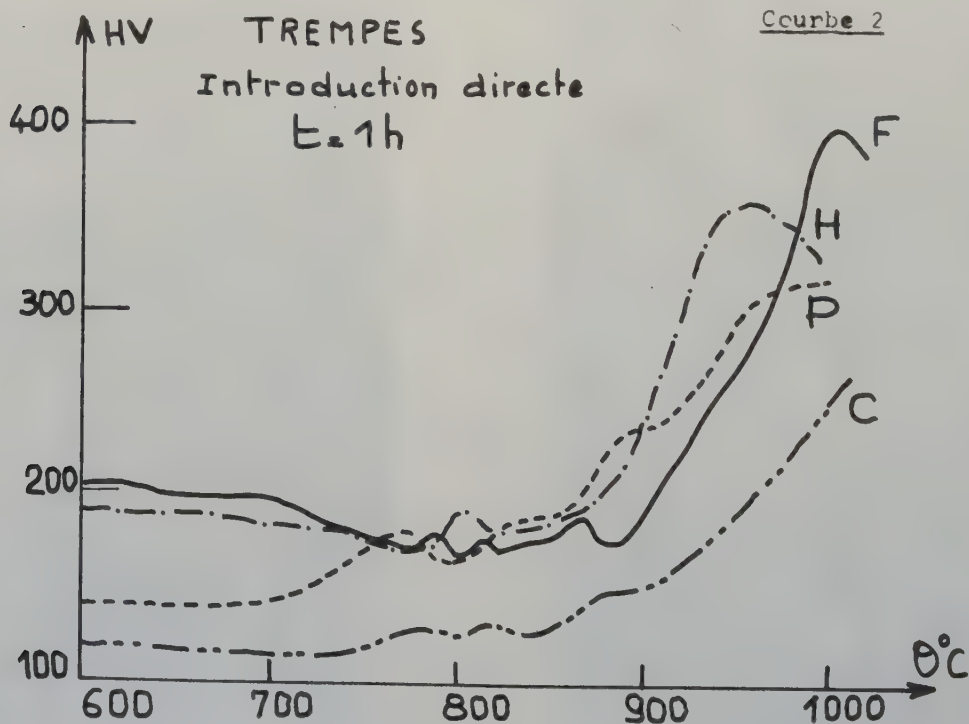
On a, en effet, observé le maillage de la phase α dans certains cas au chauffage, dans des alliages traités après leur solidification, c'est-à-dire sans avoir subi d'écrouissage ou de corroyage.

Ainsi, dans le cas de l'alliage D où le processus de transformation de phases se retrouve, nous observons vers 860°C un maillage de la phase α (Mi 56), température à laquelle l'alliage prend une structure normale α, β . Or le maillage d'une phase peut correspondre à la période ultime de sa recristallisation (22).

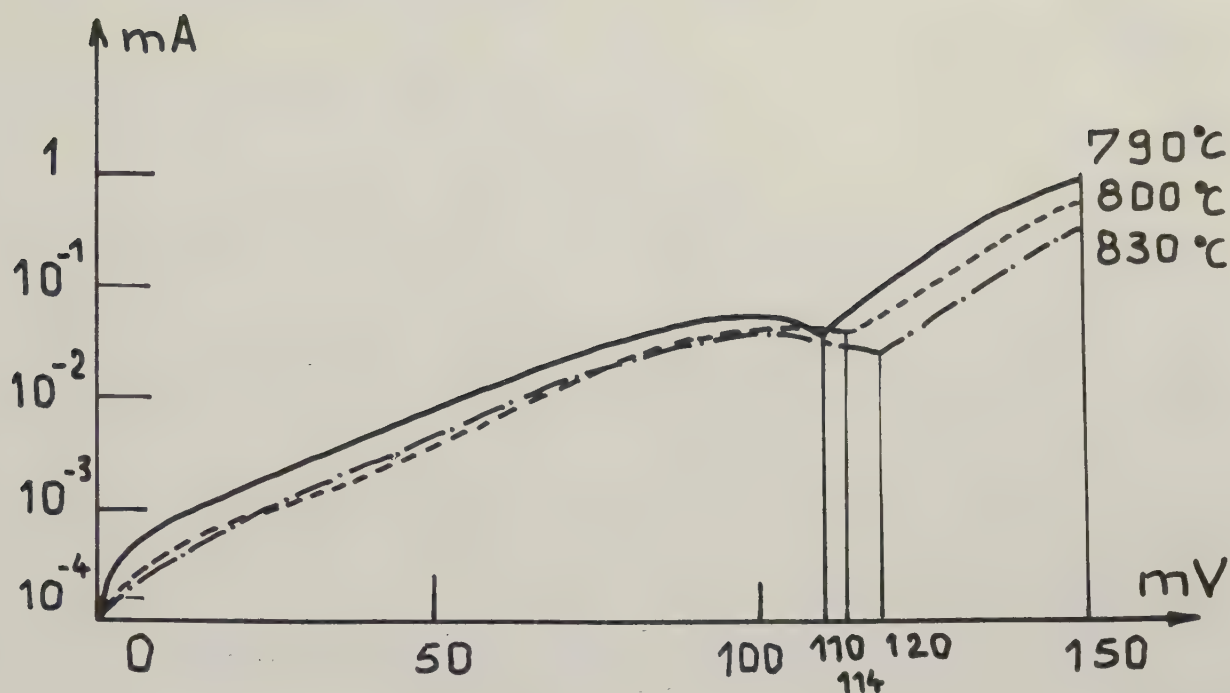
En ce qui concerne la persistance de la phase γ_2 , coalescée vers 860°C dans les alliages étudiés précédemment, on peut attribuer cette stabilité à la présence de nickel. En effet, nous avons remarqué que pour l'alliage sans fer et sans nickel, la phase γ_2 disparaît au chauffage vers 650°C, alors que pour l'alliage M à 0,22 % de nickel, elle persistait jusqu'à 750°C environ.

Les courbes de dureté relevées sur chaque échantillon après trempe reflète bien la complexité des transformations de phases dans les alliages complexes (courbe 2).

La variété des transformations de phases prend une importance considérable en ce qui concerne les problèmes de désaluminisation.



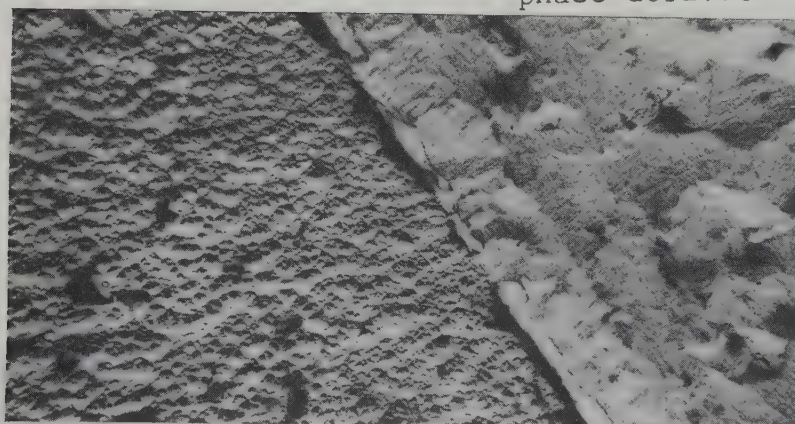
Courbe 3



Courbes de Polarisation de l'alliage G
après trempes $\theta = 790 - 800 - 830^\circ\text{C}$
 $t = 1\text{ h.}$

phase dérivée de β

phase α



$g = 4000\times$ Alliage F $\theta = 800^\circ\text{C}$ phase δ_2
 $t = 1\text{ h}$ Mi 62
Micrographie électronique

4,11 - Essais potentiostatiques

Après polissage uniquement mécanique des échantillons trempés, des essais potentiostatiques (23, 24) ont été conduits avec un potentiostat Tacussel. La variation du potentiel est fixée à 10 mV/mn.

Une électrode au calomel sert de référence, la contre-électrode étant une électrode de platine. L'électrolyte choisie est une solution aqueuse de NaCl à 30 g/l.

Après mesure du potentiel de dissolution qui est constant et égal à -250 mV au bout de 30 mn pour tous les échantillons d'un même alliage, en l'occurrence l'alliage G considéré dans ce cas, les courbes $I = f(V)$ sont enregistrées automatiquement pour une augmentation de potentiel de 150 mV.

Les courbes de polarisation présentent une allure commune (courbe 3). Après un démarrage assez net, l'attaque semble s'atténuer pour reprendre au delà d'un minimum. La partie gauche des courbes correspond à la désaluminisation de la phase anodique et la partie droite à la désaluminisation d'une ou de plusieurs phases.

Les observations faites avant et après le potentiel du minimum observé sur les courbes nous ont montré que pour des températures de trempe inférieures à 790°C, l'attaque potentiostatique révèle une désaluminisation nette des plages de phase confuse, tandis que la phase γ_2 alliée, sous sa forme globularisée paraît, par contre, très stable. Pour les échantillons trempés au delà de 790°C, la phase intermédiaire dérivée de β est en premier lieu attaquée violemment.

Comme l'avaient remarqué déjà Mesdames Gaillard et Weill (25), ce sont les phases en voie de transformation qui sont désaluminisées, à savoir la phase intermédiaire dérivée de la phase β et les plages de phase confuse.

La cinétique des transformations de phases variant avec les concentrations en aluminium, d'une part, et en éléments d'addition, d'autre part, on voit que les problèmes de désaluminisation sont extrêmement complexes.

Actuellement, ces phénomènes de désaluminisation sont toujours à l'étude, et en ce qui concerne ces problèmes, on comprend le commentaire d'un spécialiste de ces alliages "Malgré les nombreux essais faits par des ingénieurs compétents et la masse des travaux qu'on trouve dans la littérature scientifique, il n'y a que des îlots de savoir dans un océan d'incertitude" (21).

4,12 - Energie libre de mélange des phases dans les cuproaluminiums diphasés

4,121 - Introduction

D'après certains auteurs comme De Roos, les duretés Vickers sont proportionnelles à l'enthalpie de formation. Il était intéressant de chercher une certaine corrélation entre l'énergie libre d'un système et l'essai de dureté Vickers, d'autant plus que par la même occasion, la validité de l'essai Vickers pouvait être déterminée dans une telle étude de transformation de phases.

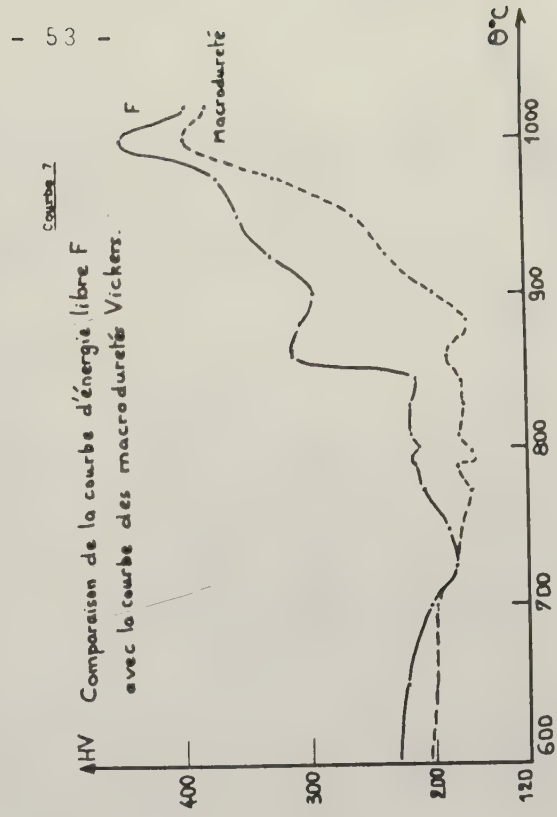
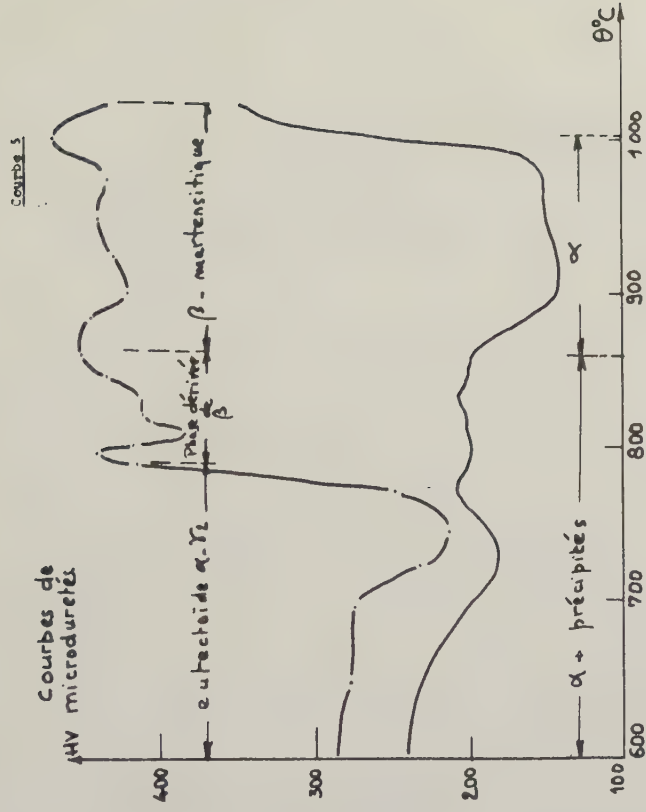
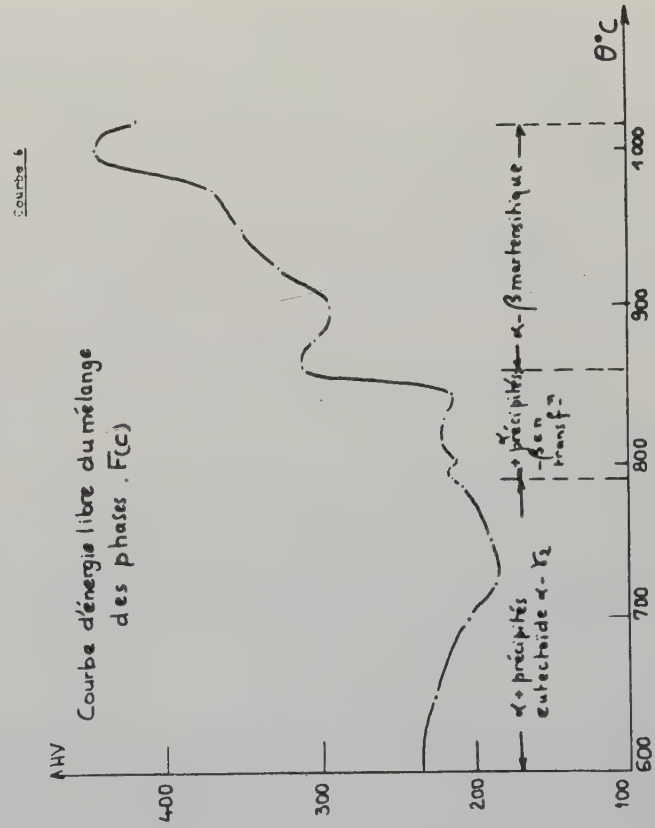
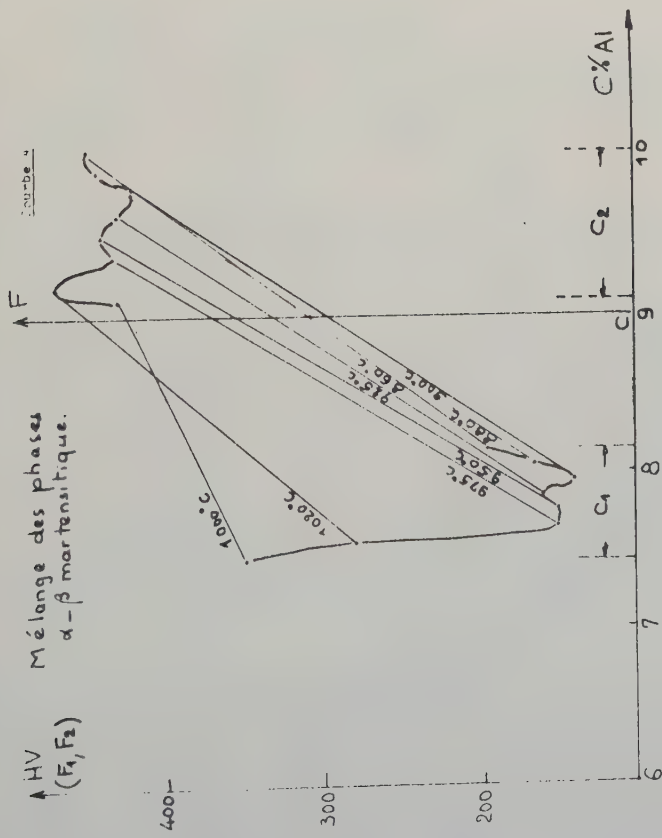
4,122 - Essais

Cet essai a porté sur un alliage industriel de fonderie de nuance U-A9N5Fe4 (alliage G).

La multiplicité des transformations de phases dans cet alliage pouvait sembler, de prime abord, un handicap dans l'application de la recherche de l'énergie libre.

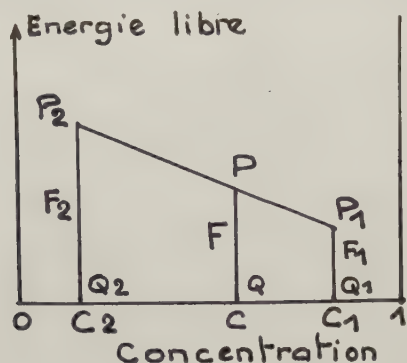
Des échantillons ont été chauffés pendant deux heures aux températures suivantes : 600, 650, 700, 725, 750, 775, 790, 800, 810, 820, 830, 850, 860, 880, 900, 950, 975, 1/000 et 1/020°C, puis trempés dans l'eau salée à 20°C environ.

Après polissage et attaque chimique, des essais de microdureté Vickers ont été effectués sous une charge de 0,5 N, d'une part, dans la phase α ,



et dans l'eutectoïde au début des transformations au chauffage, d'autre part, dans la phase α et la phase confuse et dans la phase β martensitique ou en voie de transformation.

Nous avons déterminé, à l'aide des résultats des mesures de microdureté, l'énergie libre des mélanges de phases, à partir du diagramme établi d'après Cottrell (26).



Dans ce diagramme, l'énergie libre du mélange des deux phases principales de composition différentes est donnée par le point d'intersection de la droite qui représente la composition de l'alliage (droite PQ) avec la droite qui joint les énergies libres des deux phases (droites P1Q1 et P2Q2).

La composition de chaque phase a été relevée directement sur le diagramme d'équilibre d'après la règle de l'horizontale.

La courbe (4) illustre la détermination des valeurs d'énergie libre entre 860°C et 1020°C, à partir des valeurs des microduretés relevées dans les phases (voir courbe 5). Nous obtenons ainsi de cette manière, de 600°C à 1020°C la courbe d'énergie libre du mélange des phases F(C) (voir courbe 6).

Après cette détermination de l'énergie libre, nous avons comparé la courbe F(C) avec celle obtenue à partir de macroduretés Vickers effectuées sur les mêmes échantillons sous une charge de 20 daN, courbe relative aussi "à fortiori" au calcul d'énergie libre de l'alliage.

Compte-tenu de la dispersion des résultats dans les essais de microduretés (chaque valeur correspond toutefois à une moyenne établie sur 15 pointés) nous remarquons que les deux courbes présentent la même allure et se rapprochent sensiblement l'une de l'autre (courbe 7), surtout dans les domaines 600°C et 790°C et 860°C à 1 020°C. Le domaine compris entre 790°C et 860°C étant le siège de plusieurs phénomènes de transformations de phases, peut expliquer la différence notable qui existe entre les deux courbes.

Conclusions : Ces analogies remarquables entre la courbe déterminée à partir du diagramme de Cottrell et la courbe de macrodureté (énergie libre de l'alliage) contribuent à affirmer que la corrélation existe étroitement entre l'essai de dureté Vickers et l'énergie libre du mélange des phases.

Par ailleurs, d'après ces observations, nous en déduisons que la théorie de Cottrell est extrêmement valable dans le cas de l'étude du mélange des phases dans les cuproaluminiums, à plus forte raison d'ailleurs, si nous remarquons que Cottrell spécifie que cette théorie néglige totalement l'effet de joint de grain.

4,2 - INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA CINETIQUE DES TRANSFORMATIONS DE PHASES -

L'influence des éléments d'addition sur la cinétique des transformations de phases a été déterminé à partir des courbes de dureté déduites d'essais systématiques sur les alliages de composition choisie coulés sous vide (tableau 1) et sur les alliages complexes commerciaux (tableau 2).

4,21 - Méthode

Les échantillons de tous les alliages étudiés ont été homogénéisés par chauffage à 800°C pendant 2 heures et refroidis lentement à partir de cette température au four porte fermée.

Les essais de trempe en chauffage étagé ont été conduits comme suit (27).

On introduit plusieurs lots d'échantillons dans un four à moufle à 200°C, on laisse monter le four jusqu'à la première température choisie, soit 650°C et on maintient cette température pendant 15 minutes. On trempe ensuite à l'eau une première série d'échantillons et on laisse de nouveau le four monter jusqu'à la température suivante choisie, soit 700°C, en opérant de la même manière et ainsi de suite jusqu'à 1 000°C par exemple. La vitesse de chauffage dans ce cas est de 2°C/mn environ.



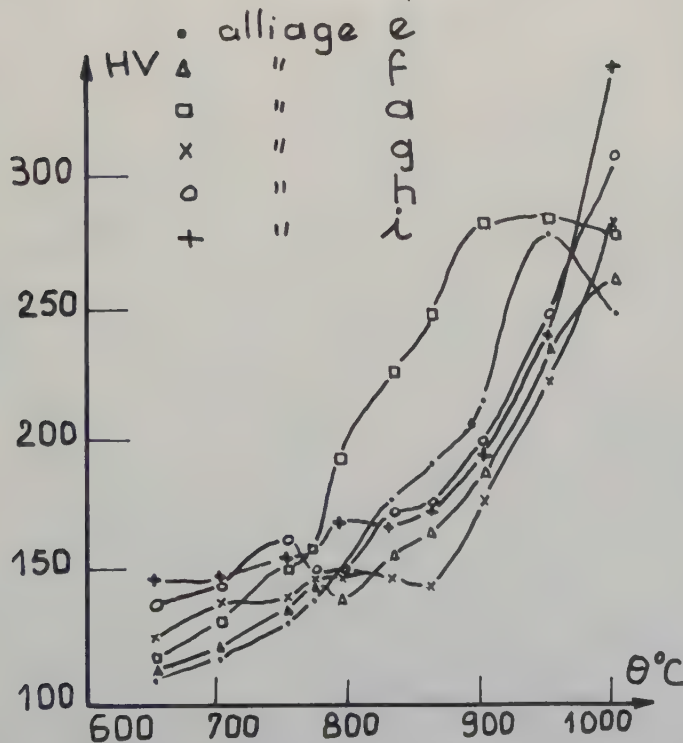
Cycle de chauffage étagé

On peut opérer d'une manière semblable en supprimant le temps de maintien. Dans ce cas, la vitesse de chauffage est de 8 à 10°C/mn.

A partir de ces essais, nous avons construit les courbes de dureté Vickers $HV = f(\theta)$ pour chaque série d'alliage.

4,22 - Résultats

4,221 - Alliages Cu-Al-Ni (repères e, f, g, h, i)

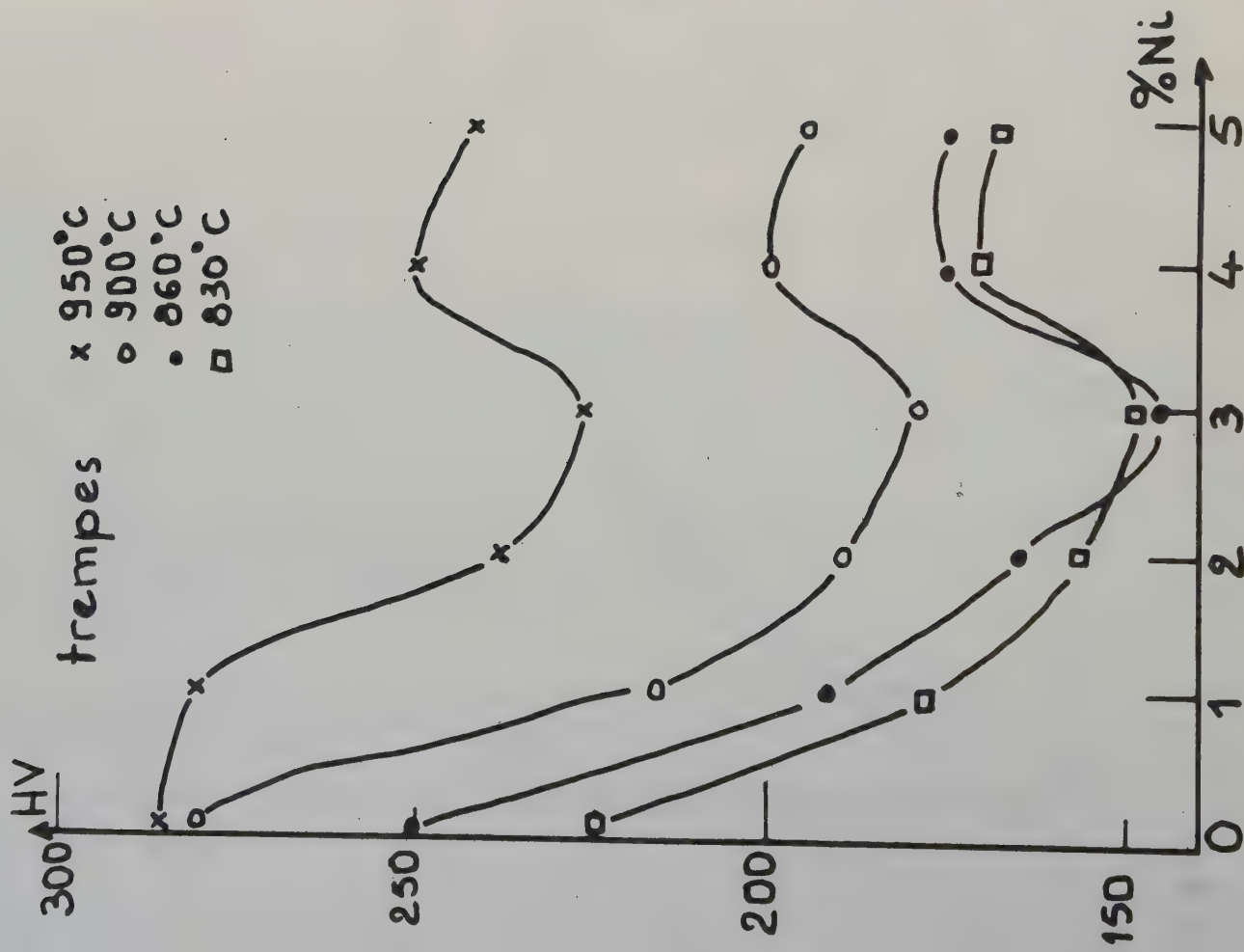


L'alliage binaire à 9,5 % a été traité dans les mêmes conditions que les autres alliages. D'après l'allure de la courbe de dureté relative à cet alliage, on voit que la transformation

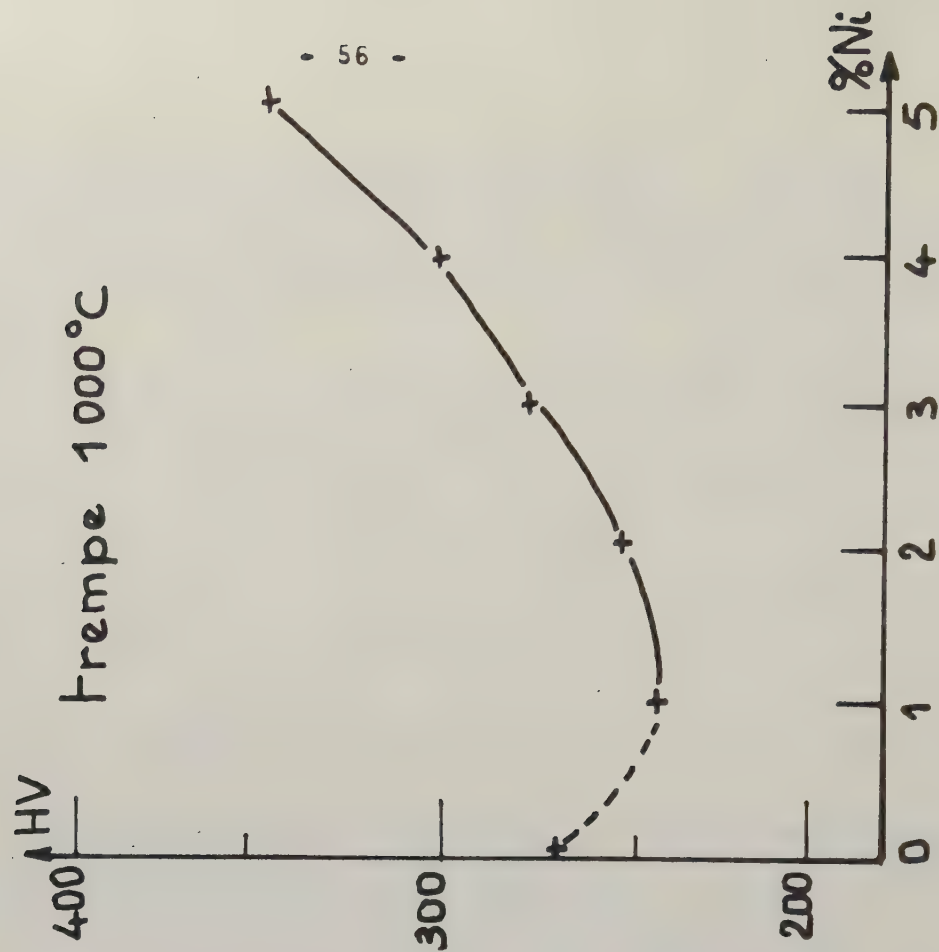
$\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ s'effectue moins rapidement dans les alliages alliés au nickel (courbes ci-contre). Par ailleurs, le nickel augmente toutefois la dureté des alliages trempés à 1 000°C à partir de 3 % de nickel (courbe 8).

Les observations micrographiques ont confirmé le léger retard au début de la transformation $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$. Ainsi, la phase β pour l'alliage à 2 % de nickel apparaît à 790°C, elle n'apparaît par contre que vers 830°C pour les alliages à 4 et 5 % de nickel.

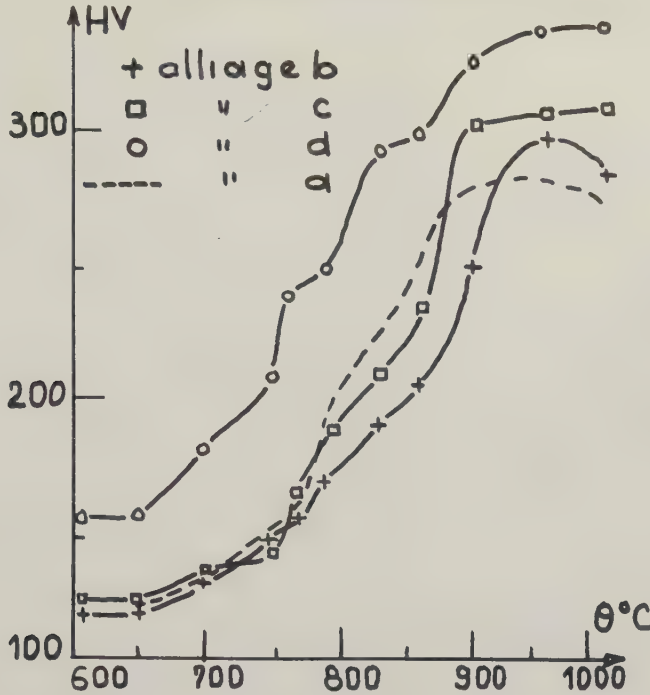
Courbe 9



Courbe 8



4,222 - Alliages Cu-Al-Fe (repères b, c, d)

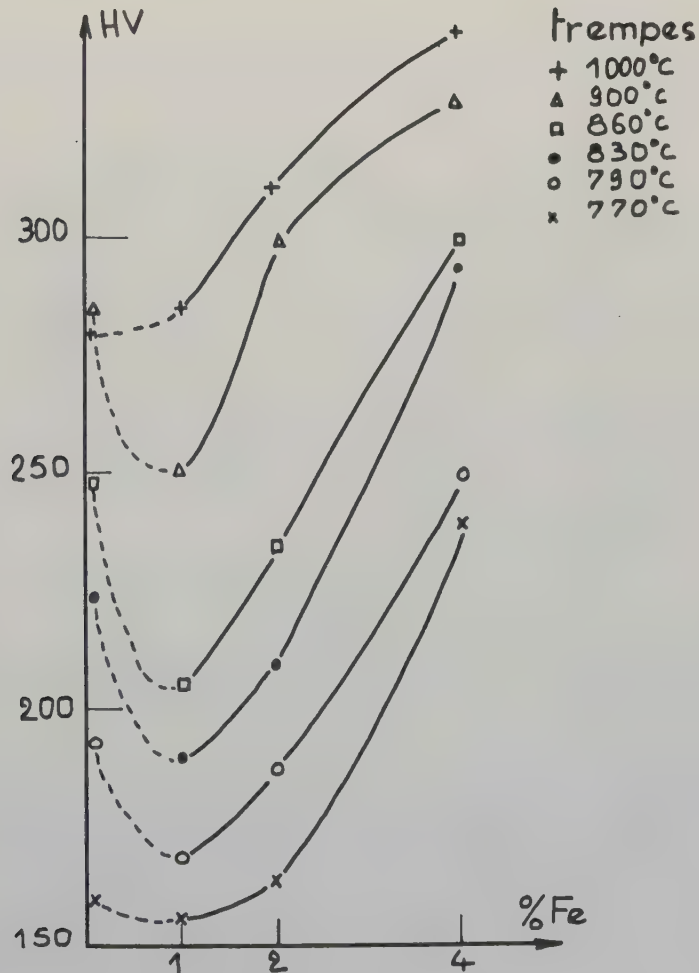


Courbe 10

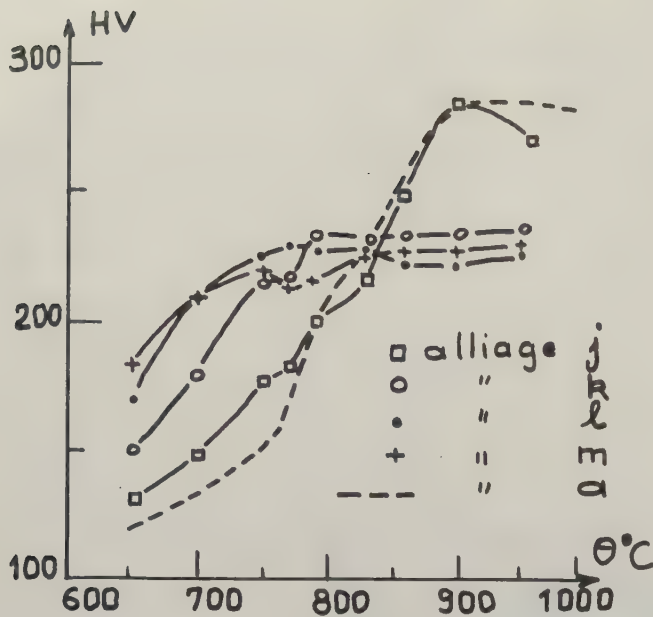
Au contraire des alliages ternaires au nickel, les alliages au fer voient leur dureté : la trempe augmenter régulièrement avec la concentration en fer, surtout pour 4 % de fer. En effet, pour 1 à 2 % de fer, les courbes suivent la même allure que pour l'alliage binaire non allié et la trempabilité des alliages est nettement améliorée pour l'alliage d à 4 % de fer (courbe 10)

La présence de fer dans les cuproaluminums ne semble pas apporter de modification par ailleurs à la température de transformation $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$

Le fait le plus caractéristique dans ces alliages semble être le rôle stabilisateur de la grosseur de grain joué par le fer au chauffage.



4,223 - Alliages Cu-Al-Mn (repères j, k, l, m)

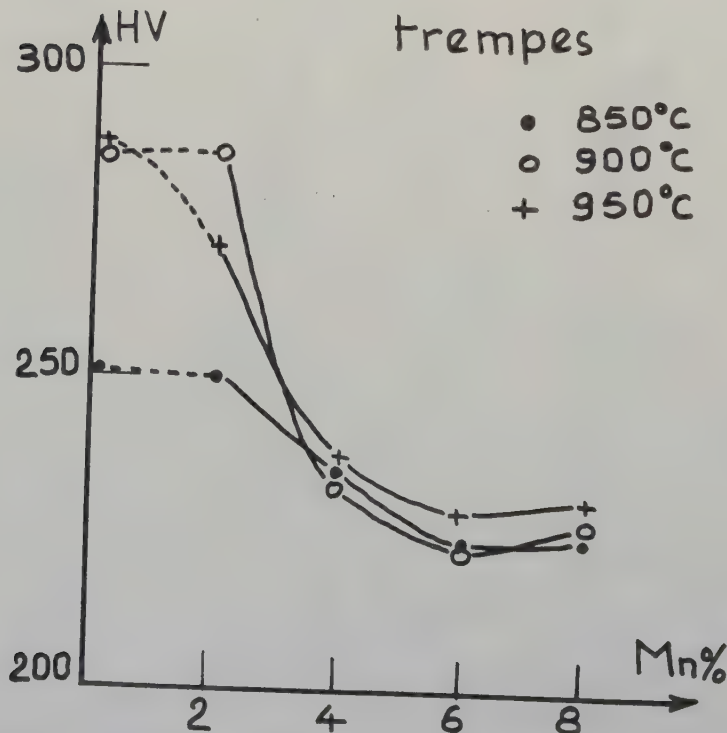


Courbe 12

Le manganèse accélère la transformation, $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ en abaissant la température du palier eutectoïde. Le rôle du manganèse est mis en évidence au-delà de 2 %. En effet, pour 2 % de manganèse, la trempabilité est légèrement améliorée, mais la courbe de dureté après trempe a une allure exactement identique à celle de l'alliage binaire (courbe 12).

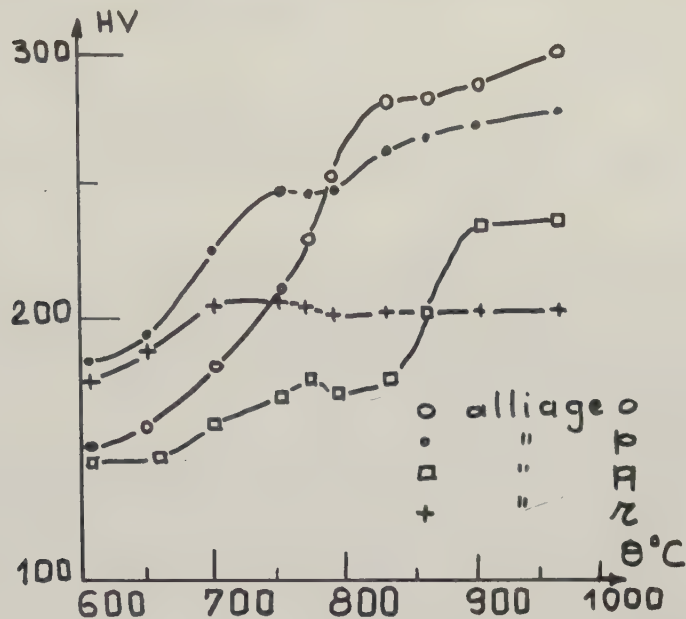
Par ailleurs, pour les alliages à 4 %, 6 % et 8 %, la trempabilité est considérablement améliorée et la transformation $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ accélérée.

Si le manganèse accélère les transformations, il agit en outre d'une manière sensible sur les propriétés mécaniques de la martensite des cupro-aluminiums. En effet, pour une addition de 4 à 8 % de manganèse, une fois la transformation en phase β effectuée, les alliages conservent la même dureté après trempe et même voient la dureté des martensites décroître légèrement avec la teneur en manganèse.



Courbe 13

4,224 - Alliages Cu-Al-Fe-Mn et Cu-Al-Ni-Mn (repères o, p et q, r)



Courbe 14

Les courbes de dureté après trempe des alliages quaternaires révèlent en partie l'influence prépondérante de l'un des deux éléments d'addition (courbe 14).

4,2241 - Alliages Cu-Al-Ni-Mn

L'alliage q réagit au chauffage de la même manière que l'alliage h, alliage ternaire à 4 % de nickel. Toutefois à 900°C, la martensite semble relativement stabilisée par les 2 % de manganèse.

Pour l'alliage r, l'influence du manganèse de concentration 5 % semble prépondérante, l'alliage présentant une cinétique de transformation similaire à celle des alliages.

Ainsi, à proportion égale ou légèrement supérieure, le manganèse se présente comme le constituant directeur de la cinétique des transformations dans les alliages Cu-Al-Ni-Mn. Ceci ne nous surprend pas, étant donnée l'influence du manganèse sur la modification de la température du palier de transformation $\alpha + \gamma_2 \rightleftharpoons \beta$

4,2242 - Alliages Cu-Al-Fe-Mn

L'alliage o à 4 % de fer et 2 % de manganèse réagit au chauffage comme l'alliage ternaire à 4 % de fer, jusque vers 800°C où les duretés se stabilisent. Là encore, le manganèse stabilise la martensite, malgré la concentration élevée en fer.

Le rôle stabilisateur du manganèse se confirme dans l'alliage p (4 % de fer et 5 % de manganèse), mais d'une manière moins accentuée que dans les alliages cuivre-aluminium-nickel-manganèse. En effet, la trempabilité augmente considérablement entre 600 et 800°C et si les duretés des martensites sont légèrement plus faibles (15 Vickers) que dans l'alliage à 2 % de manganèse, la partie de la courbe de dureté comprise entre 800 et 1 000°C reste parallèle à celle de l'alliage.

Ainsi, le manganèse dans les alliages cuivre-aluminium-fer-manganèse améliore non seulement la trampabilité par son influence sur le palier de transformation eutectoïde, mais encore il facilite l'action du fer pour augmenter la dureté des alliages trempés. Dans ces alliages, par rapport aux alliages cuivre-aluminium-nickel-manganèse, il semble donc que ce soit le fer qui joue le rôle de constituant directeur.

Dans les alliages complexes industriels, les propriétés de chacun de ces éléments d'addition se retrouvent, mais l'aluminium qui, dans ces alliages, peut varier de 8 à 11 % sera le facteur prépondérant dans les cinétiques des transformations de phases, surtout dès 10 % de concentration.

4,3 - APPLICATIONS AUX ALLIAGES COMPLEXES INDUSTRIELS -

L'essai décrit au paragraphe 4,21, à savoir l'essai de trempe en chauffage étagé, effectué lors de l'étude des alliages binaires, ternaires et quaternaires a été repris et appliqué à une variété d'alliages industriels. La vitesse était toujours de 2°C/mn et les courbes HV = f(θ) ont été comparées avec celles des alliages précédemment étudiés.

D'après l'allure caractéristique de certaines courbes, nous avons groupé ces dernières. Nous sommes arrivés ainsi à observer trois familles bien particulières de courbes. Soient les courbes relatives aux alliages suivants, parmi ceux étudiés :

- a) P - N - O
- b) D - H - I - F
- c) T - Q - S - L - M

Dans les tableaux suivants, nous avons porté la teneur en aluminium fictif relative à chaque nuance d'alliage à la suite des compositions chimiques.

Nuances	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Al'
P	84,8	9,7	2,00	2,05	1,00	10,26
O	84,85	10,07	1,66	2,19	1,16	10,65
N	84,9	10,04	1,70	2,16	1,19	10,66

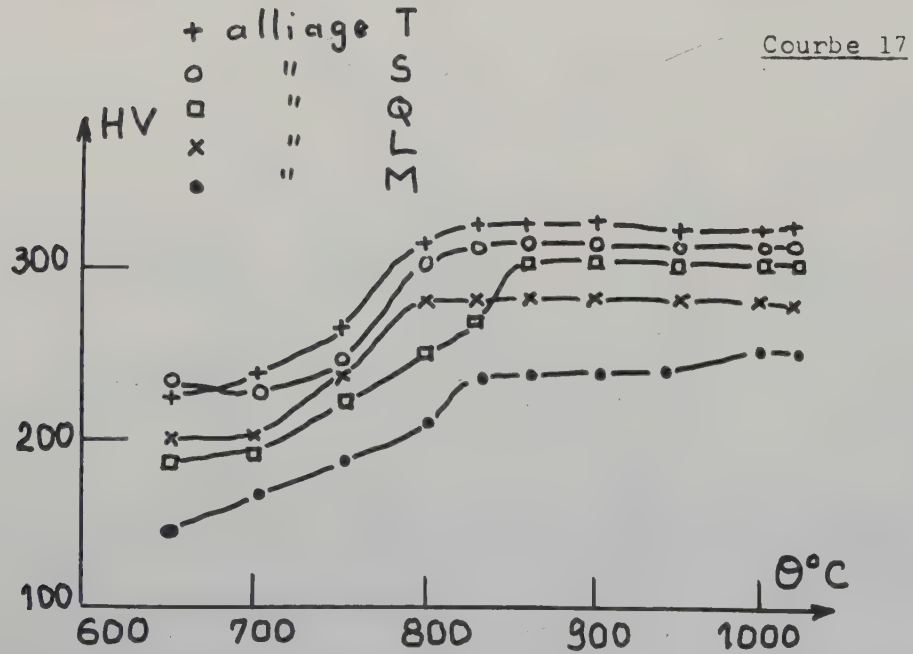
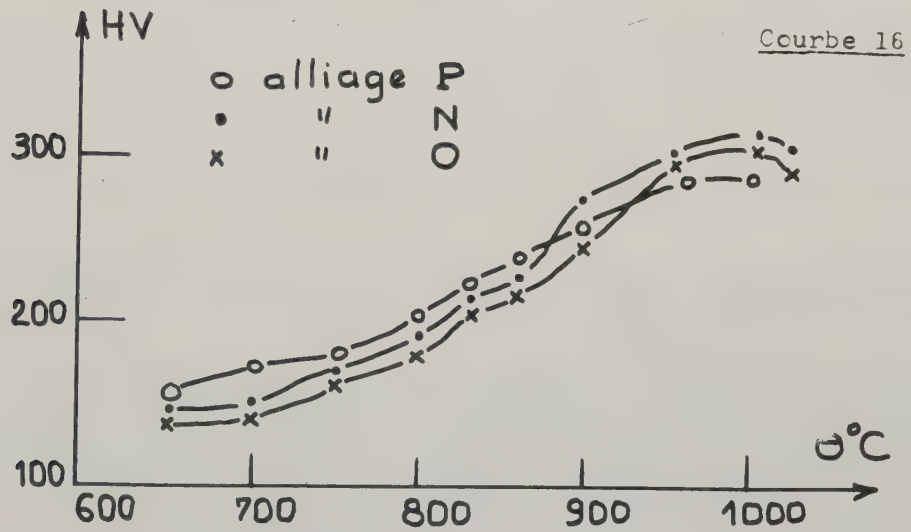
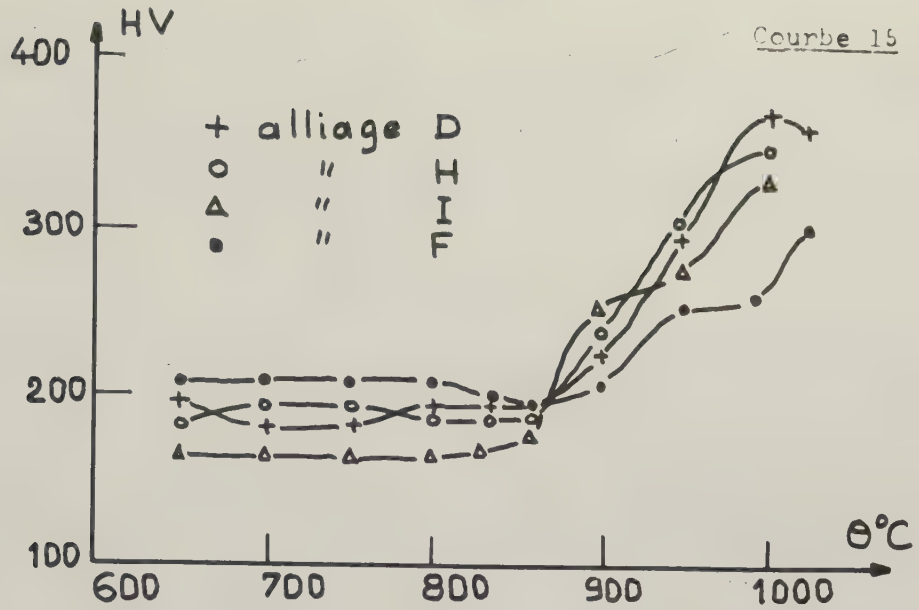
(1)

Nuances	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Al'
D	83,48	9,07	2,35	4,26	0,72	10,08
H	80,04	9,26	4,15	5,00	1,03	10,20
I	79,85	9,33	4,98	5,08	0,55	9,66
F	81,60	9,15	2,63	4,76	1,55	10,54

(2)

Nuances	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Al'
T	78,14	11,00	4,75	4,52	1,33	11,63
Q	79,68	10,20	4,57	4,05	1,33	10,59
S	78,00	10,24	5,20	4,76	1,39	10,65
L	89,34	10,48	0,045	0,01	t	10,46
M	87,55	9,92	0,21	0,22	2,06	10,33

(3)



En ce qui concerne l'allure proprement dite des courbes, leur classement correspond aussi à un groupement de valeurs voisines des concentrations en aluminium.

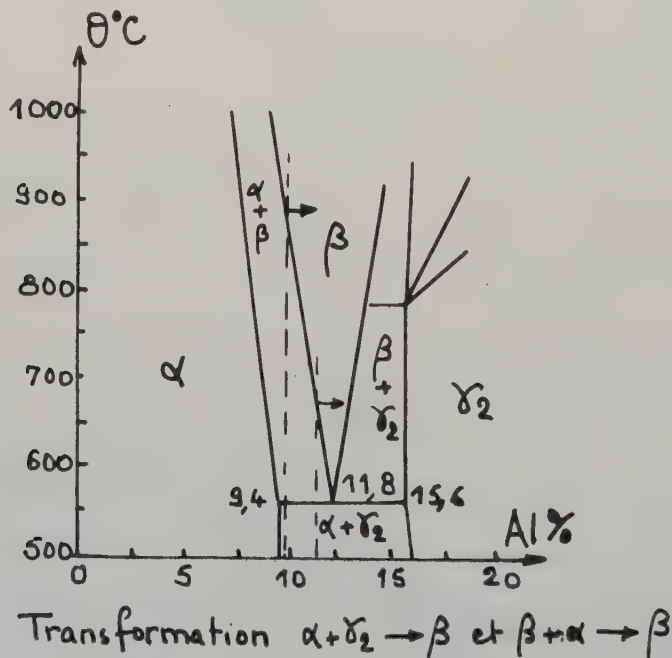
L'alliage M (courbe 17) fait toutefois exception mais l'allure de sa courbe de dureté groupée avec celle des alliages T, Q, S, L s'explique par la présence plus importante de manganèse dans cet alliage par rapport aux alliages O et N de concentrations en aluminium voisines de la sienne. Comme on l'a vu au § 4,223, le manganèse stabilise la dureté des martensites et aussi accélère la transformation au chauffage.

Le fer dans l'alliage P (courbe 16) de concentration supérieure à celle des alliages O et N améliore la trempabilité et compense le retard apporté aux transformations par le nickel, d'une part, et par la quantité de phase β formée au chauffage inférieure à celle de O et N, d'autre part, du fait de la concentration moins forte en aluminium.

Si on compare l'allure des courbes des alliages T, Q, S, on remarque que pour l'alliage Q, la température de fin de transformation totale en phase β est légèrement supérieure à celle des alliages T et S. Ce retard à la transformation s'explique par la concentration en nickel inférieure dans Q à celle des alliages T et S, S surtout, car pour T, il ne faut pas oublier qu'il contient 11 % d'aluminium.

Nous avons groupé dans deux diagrammes les températures de fin de transformation totale $\alpha + \delta_2 \rightarrow \beta$ en fonction de la teneur en aluminium donnée par l'analyse chimique, d'une part, (courbe 18) et en fonction de la teneur en aluminium fictif, d'autre part (courbe 19), la teneur en aluminium fictif étant obtenue à partir de : $Al' = Al - 0,35 Fe + 0,43 Ni + 0,19 Mn$.

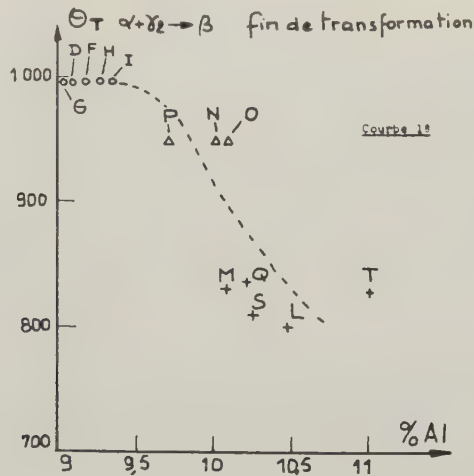
Il est logique qu'avec l'augmentation de la concentration en aluminium, la transformation totale en phase β soit plus rapide (voir diagramme ci-dessous).



Toutefois, pour des teneurs en aluminium équivalentes, la transformation peut être retardée ou accélérée dans tel ou tel alliage par l'influence des éléments d'addition, comme nous l'avons montré précédemment.

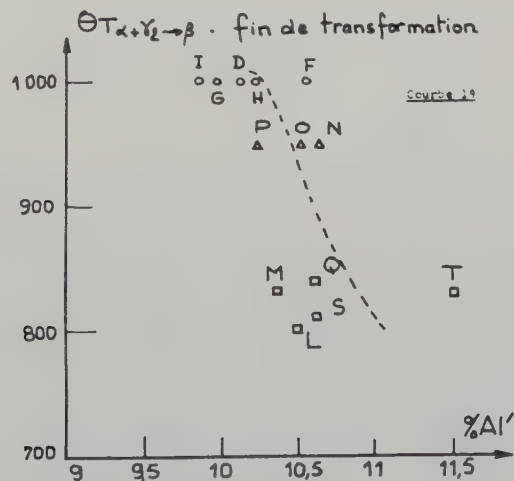
Il suffit ici de comparer les concentrations en aluminium et en éléments d'addition de fer, nickel et manganèse dans les alliages O, N et M.

Les transformations dans les alliages O et N retardée par le nickel, élément de plus forte concentration que les deux autres métaux d'addition. Par contre, la transformation est accélérée dans l'alliage M par la présence de manganèse, soit 2,06 %, contre 0,21 et 0,22 % de fer et de nickel.



L'influence du fer, du nickel et du manganèse est mise plus facilement en évidence dans le diagramme où nous avons porté les températures de fin de transformation des alliages en fonction du pourcentage en aluminium fictif.

Ainsi, les teneurs en aluminium fictif sont équivalentes dans les alliages F, O et N et dans H et P. Toutefois, dans les alliages F et H, il y a respectivement 4,76 % et 5 % de nickel, qui entraînent un retard dans les transformation, alors que dans les alliages P, O et N, on trouve respectivement 2,5-2,19-2,16 % de nickel.



CHAPITRE V

-:-:-

DURCISSEMENT DANS LES CUPROALUMINIUMS

En 1912, dans une note à l'Académie des Sciences, A. Portevin attirait l'attention sur l'augmentation de dureté par revenu à basse température, des "Bronzes d'aluminium" (28). La composition de l'alliage binaire étudié était : 88,80 % Cu et 10,02 % Al. Après une trempe à 800°C, un revenu à 400°C élevait la dureté de 222 à 231 Vickers ; après une trempe à 900°C, le même revenu élevait la dureté de 203 à 228 Vickers. La conclusion de A. Portevin sur ces premiers travaux était : "Avec des revenus croissants, la dureté des bronzes d'aluminium trempés va d'abord en augmentant pour ensuite décroître jusqu'à atteindre la dureté des alliages recuits".

En 1927, J. Bouldoire (29) dans son "étude sur les bronzes d'aluminium" consacrait un paragraphe à l'effet du revenu après trempe des cuproaluminiums binaires.

En 1928, Isutoma Matsuda (30) dans un article sur les trempes et revenus d'alliages cuivreux constate que "le revenu des bronzes d'aluminium amène un changement notable dans la dureté et il y a dans tous les cas augmentation de cette dureté pour des températures qui ne sont pas les mêmes, lorsque la teneur en aluminium varie.

L'augmentation de la dureté au revenu, d'après ces premières études, n'était pas importante, les alliages complexes n'étant pas au point comme ils le sont actuellement, mais les propriétés de durcissement au revenu des cuproaluminiums étaient déjà esquissées.

Lors d'essais de recuit sur les alliages complexes trempés préalablement à 1 000°C, nous avons constaté un durcissement très appréciable pour certains. Des essais systématiques sur les trois nuances d'alliages H, G et P ont montré que le durcissement au revenu ne présentait pas la même intensité pour ces trois nuances et que la cinétique de ce durcissement pouvait varier considérablement d'un alliage à l'autre.

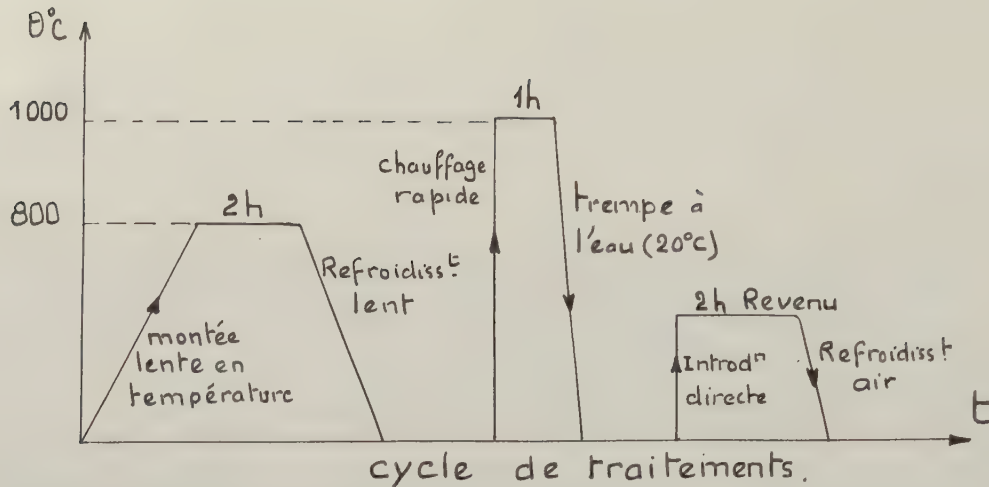
Dans le but de vérifier les éléments essentiels dans l'aptitude au vieillissement, une étude systématique a été entreprise sur les séries d'alliages binaires, ternaires et quaternaires, c'est-à-dire les mêmes alliages que ceux étudiés lors des essais de trempe (31).

D'après ces essais sur des alliages de composition choisies, on a pu retrouver certaines propriétés lors des traitements sur alliages complexes industriels.

5,1 - METHODE - ESSAIS -

Les alliages ont tous été homogénéisés par recuit à 800°C pendant 2 heures avec refroidissement lent. Ils ont été portés ensuite à 1 000°C pendant 1 heure et trempés à l'eau salée à 20°C environ.

La dureté après trempe a été vérifiée sur tous les échantillons. Les revenus ont été ensuite effectués à différentes températures de 100 à 500°C pendant 2 h, le refroidissement s'effectuant à l'air.



5,11 - Alliages binaires U-Al10, U-Al11, U-Al12, U-Al13, U-Al14, U-Al15

Le revenu des martensites d'alliages binaires hypoeutectoïdes est accompagné dans l'ensemble d'un durcissement notable, surtout pour l'alliage U-Al12. On remarque un temps d'incubation et une période d'adoucissement dans les trois alliages U-Al10, U-Al11, U-Al12 (courbe 20).

Le domaine d'incubation et le domaine d'adoucissement semblent être en rapport avec la concentration en aluminium.

Ainsi, la température critique de durcissement est de :

- 250°C pour l'U-Al10
- 350°C pour l'U-Al11
- 400°C pour l'U-Al12

et la température critique d'adoucissement :

- 350°C pour l'U-Al10
- 400°C pour l'U-Al11
- 500°C pour l'U-Al12

Le revenu des martensites des cuproaluminiums hypereutectoïde, au contraire, voit les durcissement diminuer d'amplitude avec la concentration en aluminium. Si l'alliage à 13 % d'aluminium voit sa dureté au revenu augmenter de 162 Vickers, l'U-Al14, et l'U-Al15 ne subissent aucune augmentation de dureté pour laquelle on pourrait parler de durcissement.

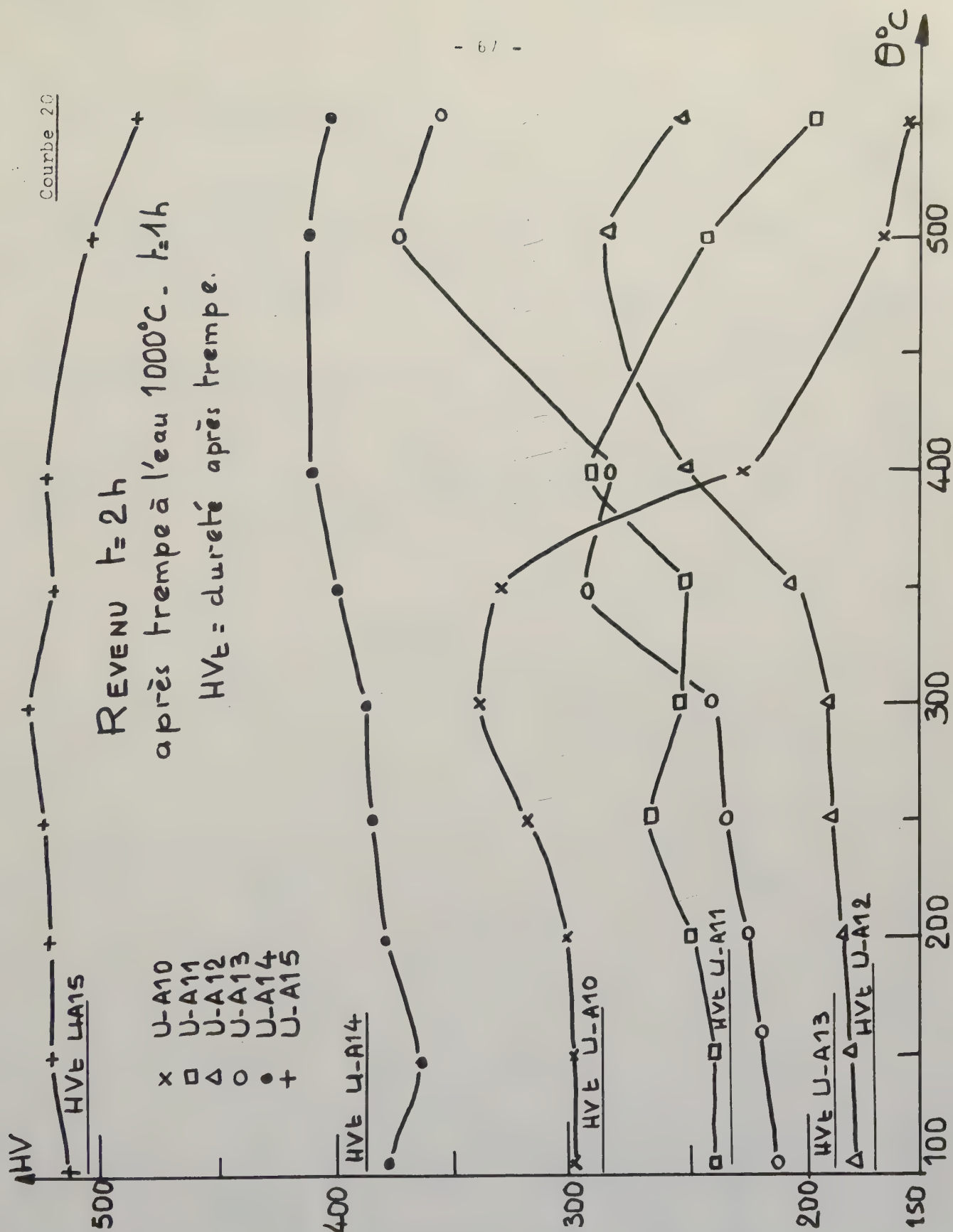
Si l'on se reporte à la courbe $HV = f(Al)$ sur la dureté des différentes martensites d'alliages binaires, on constate que les martensites β' et β'' sont susceptibles de durcir au revenu, tandis que la martensite γ' ne possède aucune propriété de durcissement.

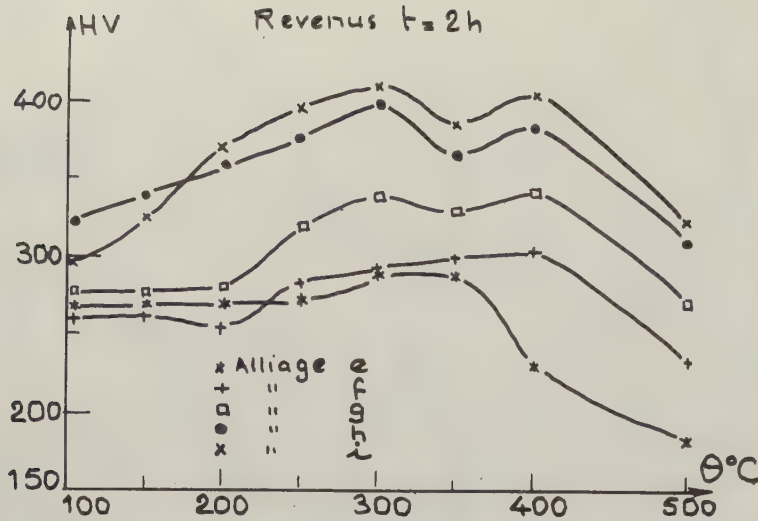
5,12 - Alliages ternaires -

5,121 - Alliages Cu-Al-Ni

Dans les alliages cuivre-aluminium-nickel, il se dégage des courbes de revenu (courbe 21) une certaine similitude d'allure. L'addition de nickel entraîne une évolution des phénomènes. Le durcissement maximal est obtenu pour une addition de 3, 4 et 5 % de nickel.

De 1 à 3 % de nickel, la température critique de durcissement se vers 250°C.



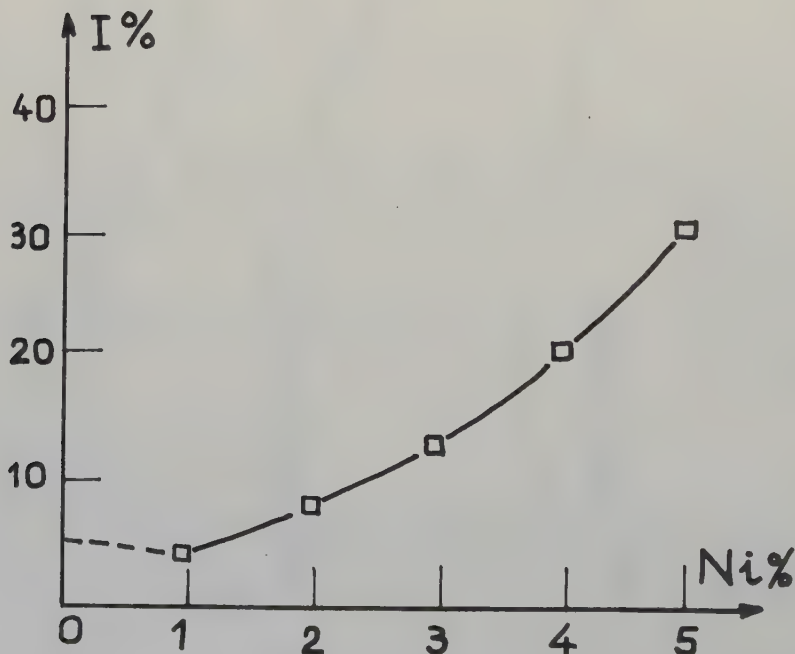


Courbe 21

$$I = \frac{DR - DT}{DT} \times 100$$

où DR est la dureté à l'état revenu
et DT la dureté à l'état trempé.

Pour ces alliages, l'intensité de durcissement croît avec la concentration en nickel (courbe 22)



Courbe 22

Pour 4 et 5 % de nickel, cette température critique de durcissement se situe vers $150^{\circ}C$.

Par contre, la température critique d'adoucissement, dès une addition de 2 % de nickel est de $400^{\circ}C$ excepté pour l'alliage à 1 % de nickel dont l'évolution au revenu est sensiblement la même que pour l'alliage binaire.

Enfin, pour des additions de 3, 4 et 5 % de métal, apparaissent deux périodes de durcissement maximal à 300 et $400^{\circ}C$.

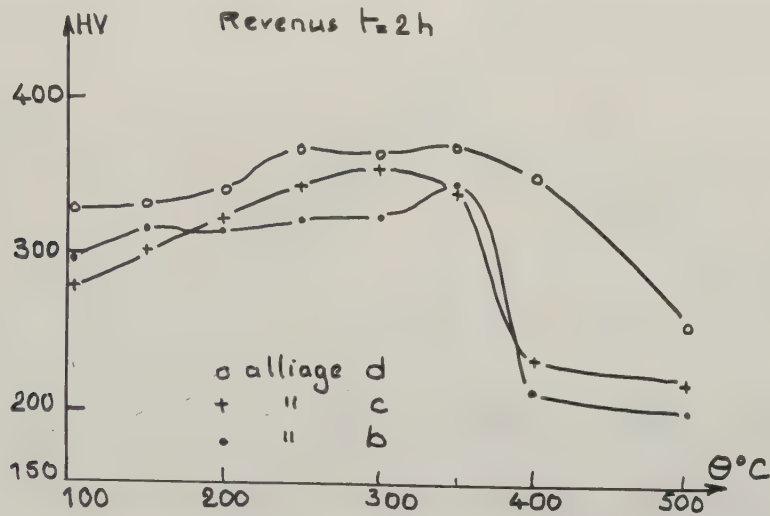
Nous avons calculé l'intensité de durcissement par rapport à l'état trempé entre 200 et $400^{\circ}C$ d'après l'expression :

5,122 - Alliages Cu-Al-Fe

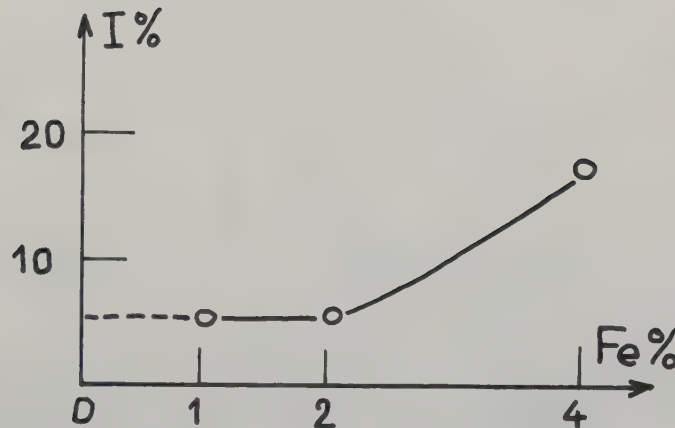
Le fer ne semble pas apporter de grandes variations de durcissement dans les cuproaluminiums.

Il ressort des courbes de dureté que la température critique de durcissement est la même pour une addition de 1,2 ou 4 % de fer. Cet adoucissement, dès 350°C, est extrêmement rapide et important pour les alliages à 1 et 2 % de fer et beaucoup plus progressif pour l'alliage à 4 % de fer (courbe 23).

La courbe $I = f(\text{Fe})$ de l'intensité de durcissement permet de prévoir un durcissement important au-delà de 4 % de fer (courbe 24).



Courbe 23

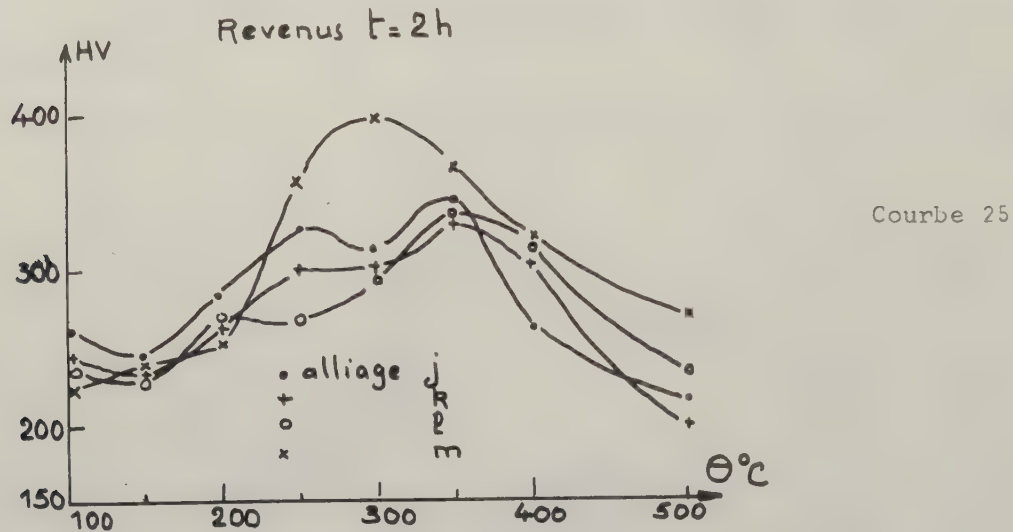


Courbe 24

5,123 - Alliage Cu-Al-Mn

Le revenu de ces alliages à 2, 4 et 6 % de manganèse présente une période d'adoucissement dans les basses températures (150°C) qui n'apparaît pas dans les alliages au nickel et au fer.

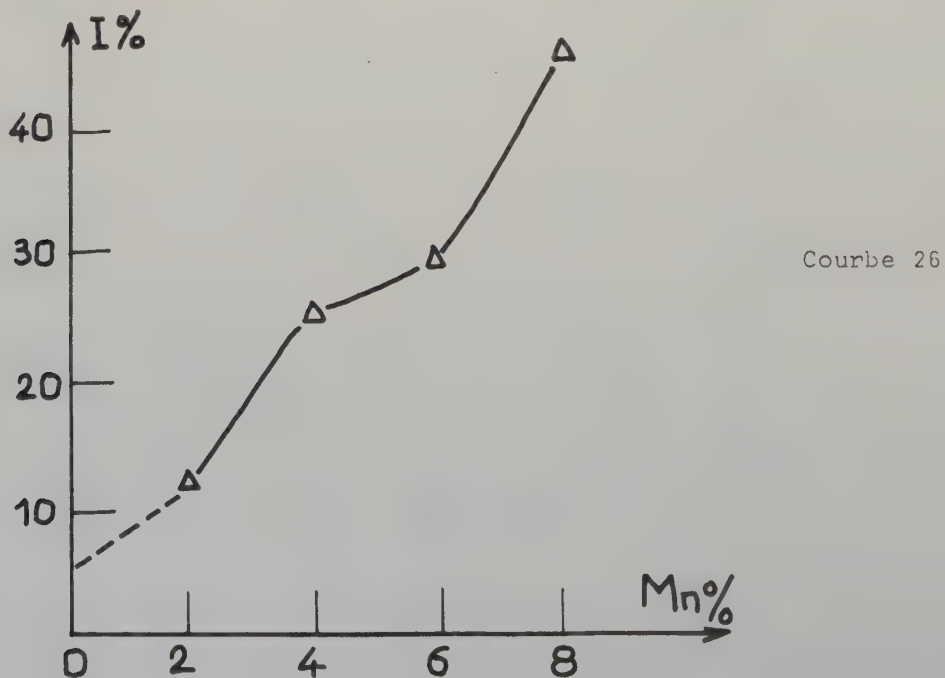
On retrouve par contre les deux périodes de durcissement (courbe 25).



La température critique d'adoucissement est pour ces alliages à 2,4 et 6 % de manganèse de 350°C.

L'alliage à 8 % de manganèse réagit vivement au revenu pour atteindre un durcissement maximal à 300°C, à partir de cette température l'adoucissement est assez brutal.

La courbe d'intensité de durcissement laisse prévoir pour les cu-proaluminiums au manganèse la base des futurs alliages de durcissement (courbe 26).



5,13 - Alliages quaternaires n-c-r-o-p

A partir de l'influence d'un élément sur le revenu des cuproaluminiums trempés, dans quel sens va évoluer le durcissement de ces alliages en présence de deux éléments d'addition ?

Le calcul de l'intensité de durcissement par rapport à la trempe, a donné les résultats suivants :

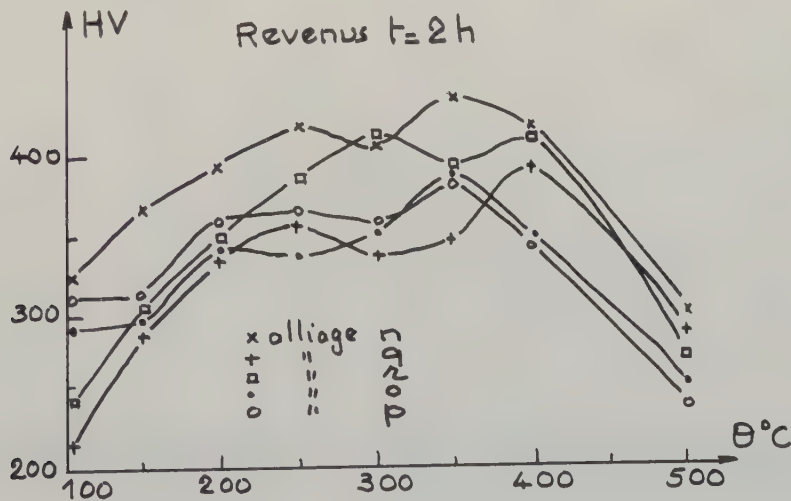
repères :	n	q	r	o	p
-----	-----	-----	-----	-----	-----
I % :	30	50	88	16	30

D'après ces valeurs, il ressort que les alliages entraînant le durcissement le plus important au revenu sont les alliages q et r, soit 4 % Ni, 2 % Mn et 4 % Ni, 5 % Mn (courbe 27)

L'addition conjointe de fer et de manganèse, par contre, entraîne des intensités de durcissement de 2 à 3 fois moins importantes que pour les alliages q et r. Si l'on reprend les valeurs des intensités de durcissement trouvées dans les alliages ternaires, la limite de ce dernier dans les alliages au fer et au manganèse aurait pour cause la présence de fer.

Par contre, l'alliage n à 4 % de fer et 2 % de nickel présente une intensité de durcissement de 30 %. L'addition simultanée, même en forte concentration, des deux éléments fer et manganèse n'apporte donc qu'une contribution moyenne au durcissement des cuproaluminiums.

L'influence des concentrations simultanées de fer et de nickel dans d'autres proportions sera analysée plus loin, mais ces résultats laissent déjà prévoir des réactions intéressantes au revenu des cuproaluminiums industriels.



Courbe 27

5,2 - DURCISSEMENT DANS LES CUPROALUMINIUMS INDUSTRIELS -

Les possibilités de durcissement au revenu ont été vérifiées sur de nombreux alliages industriels.

L'état initial des alliages avant la trempe a été choisi identique à celui des alliages étudiés précédemment (5,1), soit chauffage à 800°C pendant 2 h et refroidissement lent

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'influence de l'état initial de trempe sur quelques alliages caractéristiques les plus usuels.

Nous avons choisi comme températures de trempe 600°C, 700°C, 800°C, 850°C, 900°C, 950°C.

Une première série d'échantillons a été traitée en introduction directe dans le four, une deuxième série étant introduite dans le four à la température ambiante.

Pour chaque température de trempe, huit températures de revenu ont été choisies : 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C, pour un temps de maintien de 2 heures.

Dans une autre série d'essais, 8 échantillons de 13 nuances d'alliages industriels ont été maintenus à 980°C pendant 1 heure. Les échantillons ont été introduits dans le four à 980°C, le refroidissement s'est effectué à l'eau et à l'huile.

Les 13 nuances d'alliages ont été revenues ensuite aux huit températures ci-dessus, et maintenues 2 heures en température.

La constance des phénomènes de durcissement a été vérifiée enfin par des traitements de revenu isotherme.

5,21 - Influence de l'état initial de trempe sur le revenu

Nous avons construit les courbes de dureté HV = f (t) après trempe.

Il ressort de cet essai de trempe que la vitesse d'échauffement ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique des transformations de phase aux températures choisies. Le domaine d'apparition des phases intermédiaires a été évité entre 700 et 800°C (courbe 28).

Par ailleurs, les différentes vitesses de chauffage n'ont pas entraîné de variation de dureté lors du revenu.

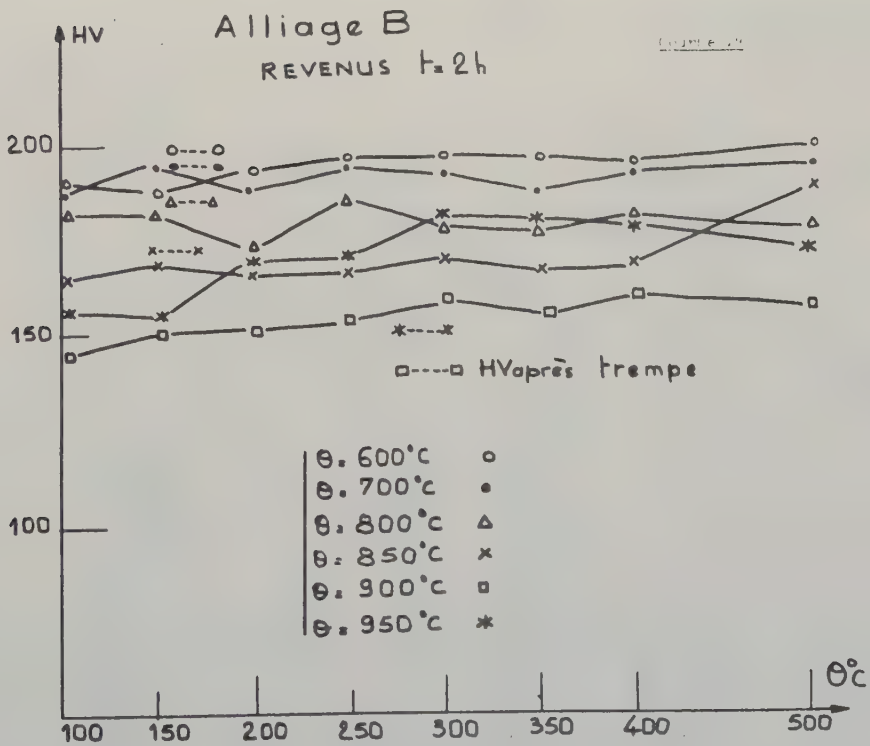
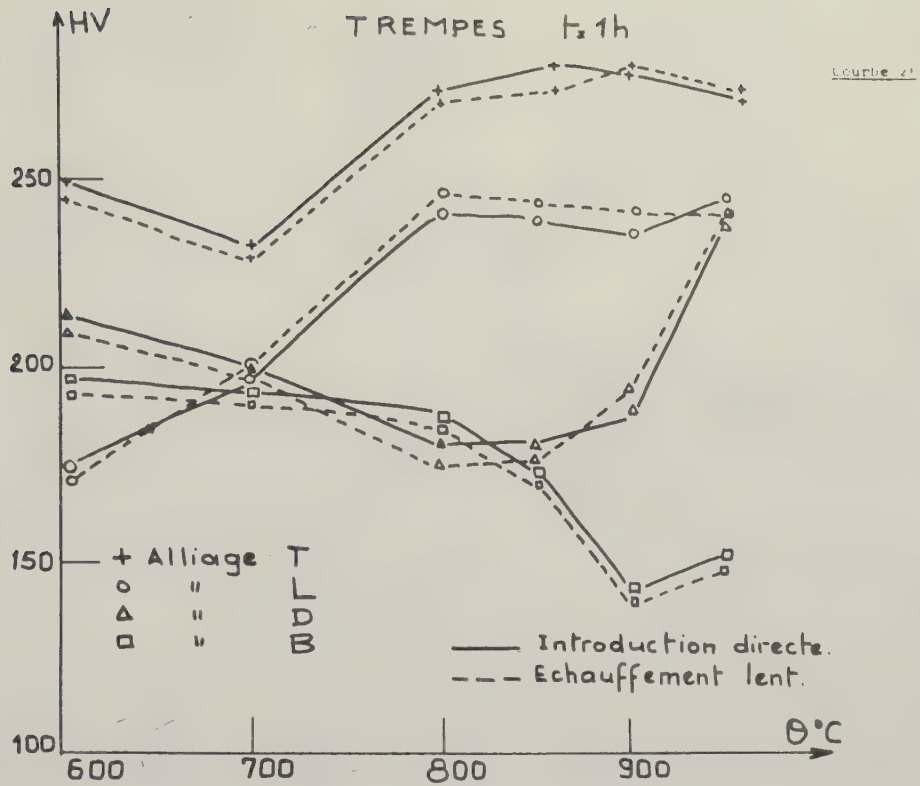
Considérons les quatre nuances d'alliages suivantes :

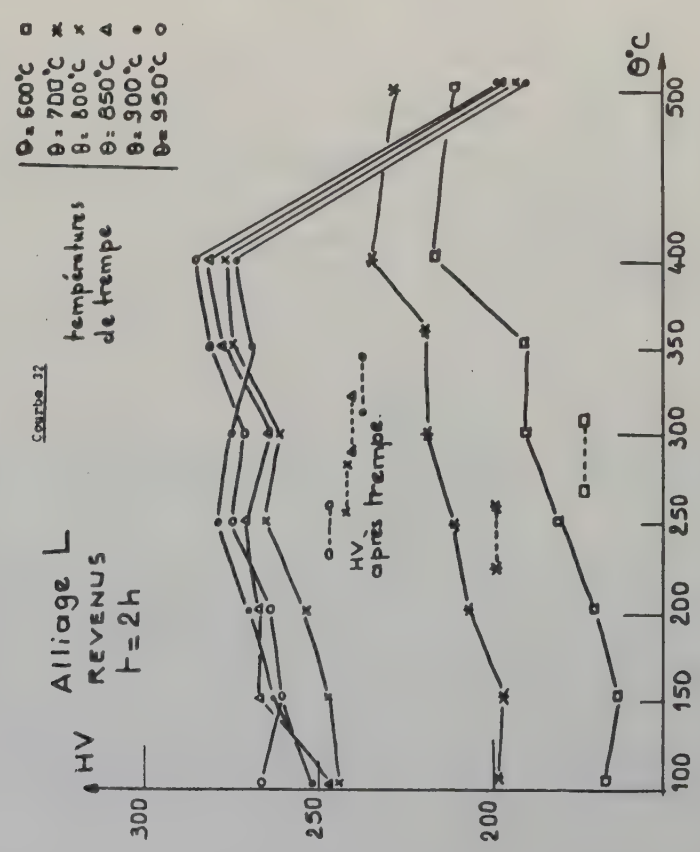
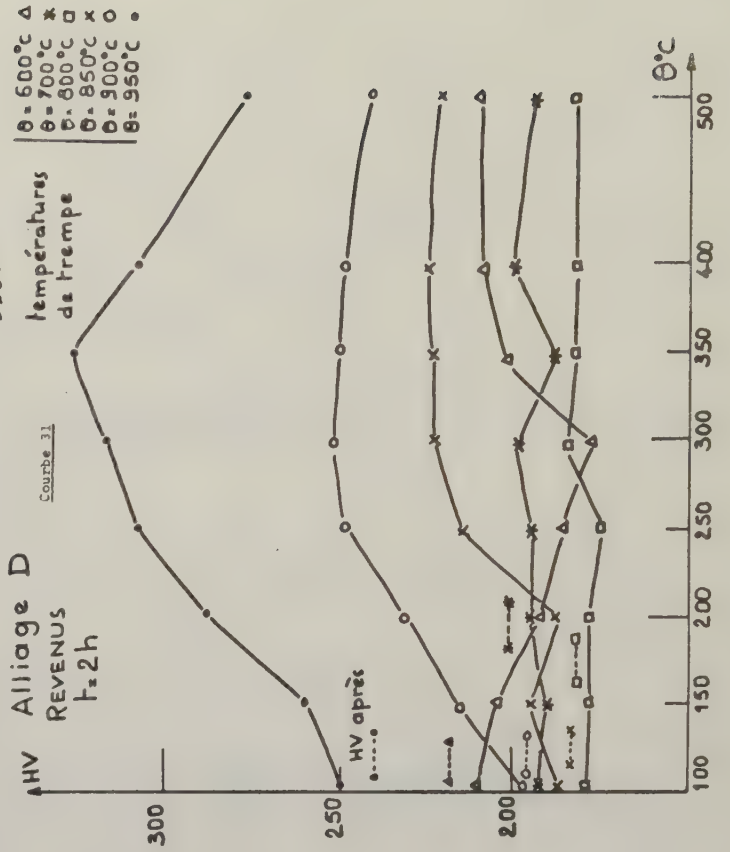
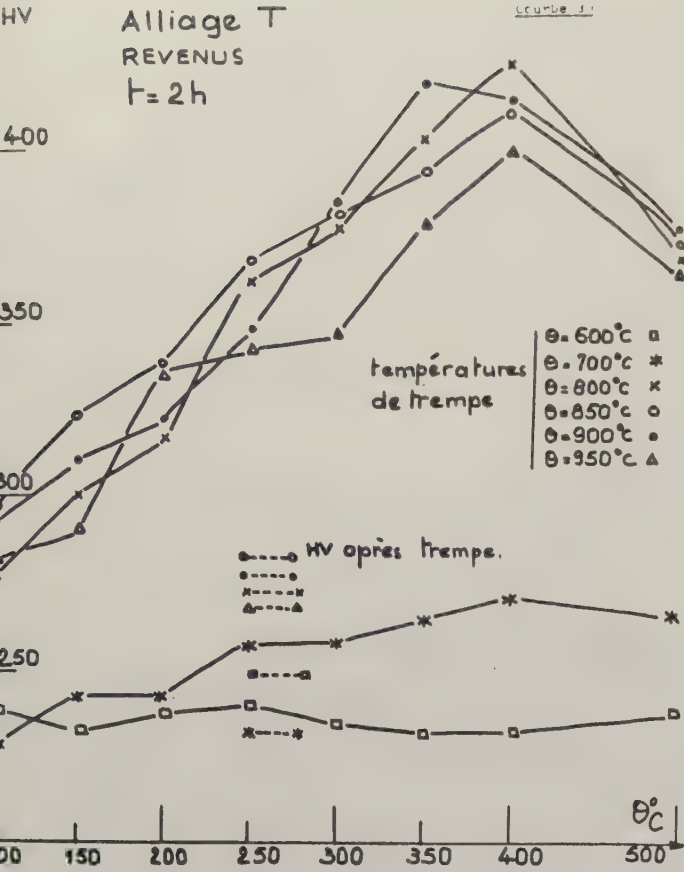
:	:	:	:	:	:	:
:	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	:
---	---	---	---	---	---	---
: T :	78,14	11,00	4,75	4,52	1,33	:
: L :	89,34	10,48	0,045	0,01	t	:
: D :	83,48	9,07	2,35	4,26	0,72	:
: B :	84,44	8,06	2,43	4,58	0,13	:
:	:	:	:	:	:	:

L'alliage L par rapport à l'alliage T n'a pas d'éléments d'addition, pour des additions en fer et en nickel semblables, l'alliage D a une concentration plus forte en aluminium que l'alliage B, de 1 %.

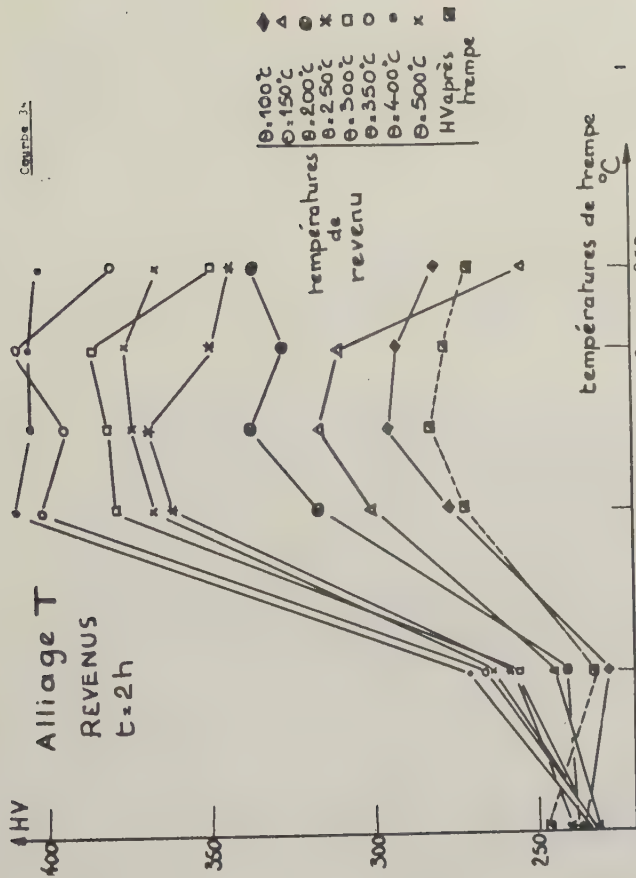
De l'observation des courbes de dureté relatives à ces quatre alliages, il ressort que les courbes au revenu conservent une allure semblable, compte-tenu des durcissements à certaines températures, aux courbes de dureté après trempe. L'alliage T toutefois présente des réactions au revenu beaucoup plus importantes que les trois autres alliages (courbes 30 et 34).

En considérant, d'une part, les courbes de dureté au revenu en fonction des températures de trempe et les courbes de dureté en fonction des températures de revenu pour les huit températures de trempe, on en déduit les vitesses critiques de durcissement et d'adoucissement (courbes 29, 30, 31 32 et courbes 33, 34, 35, 36).



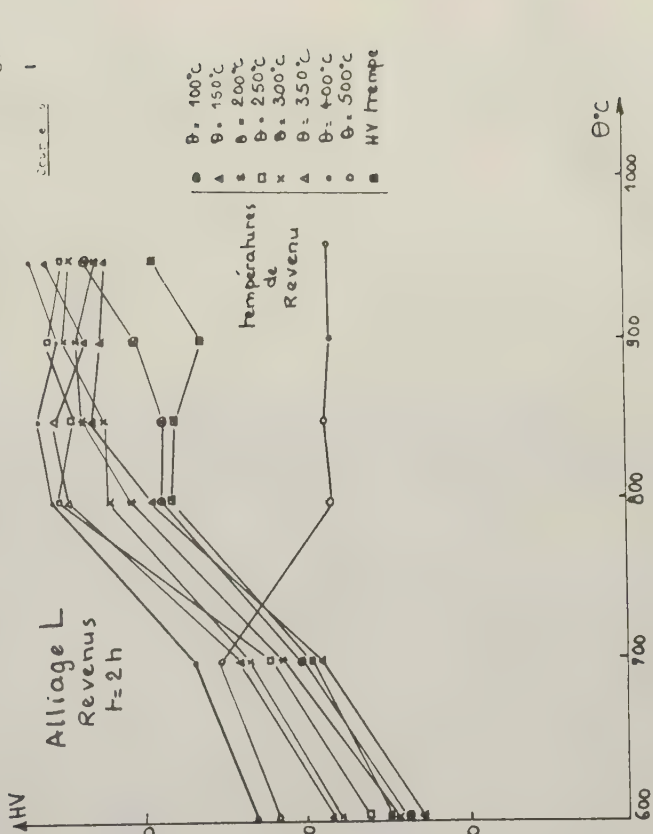


Courbe 32

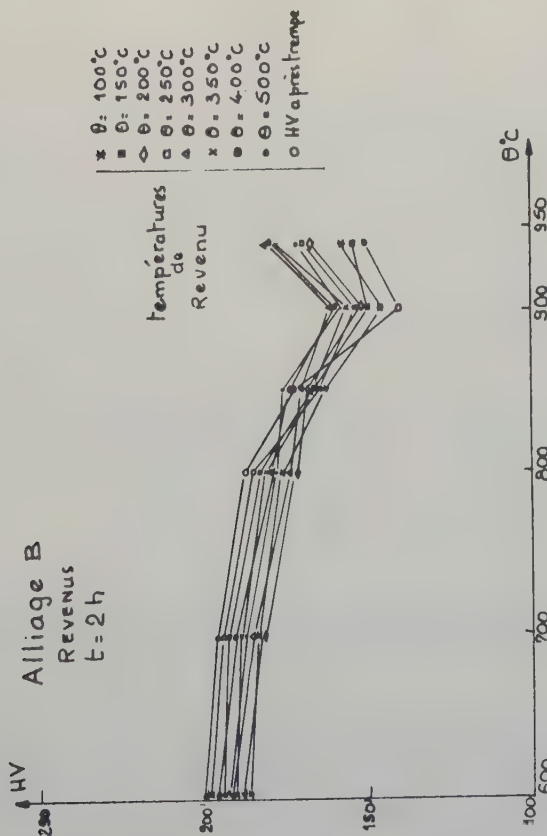


75

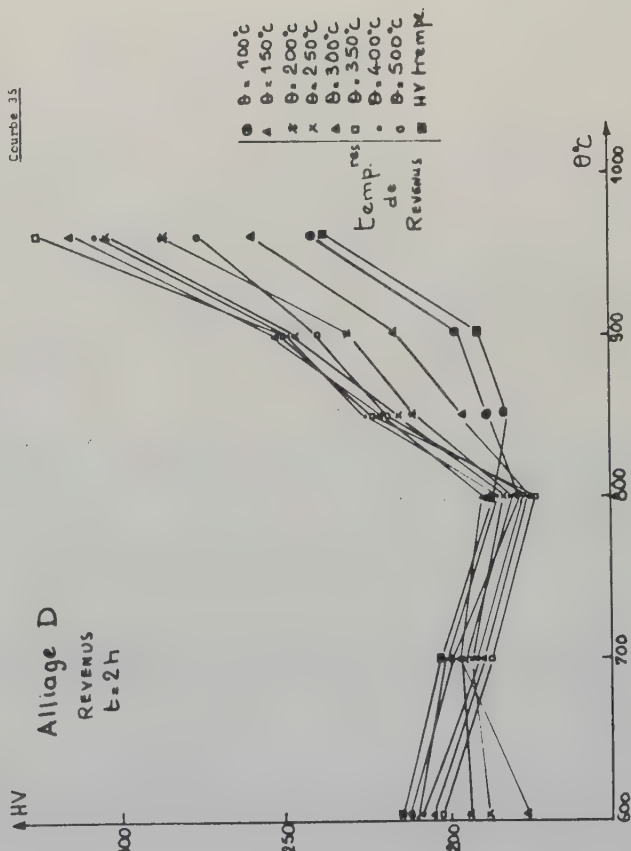
Courbe 33



Courbe 34



Courbe 35



On ne peut pas dire que l'alliage B soit un alliage susceptible de durcir. Par contre, pour les autres alliages, la température critique de durcissement est :

200°C pour D
250°C pour T
150°C pour L

Dès 400°C, ces trois alliages voient leur dureté baisser considérablement.

Un tel essai permet en outre de retrouver les températures de fin de transformation $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$.

Ainsi, pour l'alliage L dès la trempe à 800°C, le durcissement non seulement augmente considérablement par rapport à la trempe à 700°C, mais de plus au-delà de cette température, les résultats se regroupent. Il en va de même pour l'alliage T dès 800°C. La transformation pour D est terminée, mais l'alliage est toujours diphasé α, β à 950°C, du fait de la teneur en aluminium.

5,211 - Influence de la vitesse de refroidissement après trempe

Nous avons chauffé avec montée lente en température l'alliage T à 800 et à 1 000°C. Au bout d'une heure de maintien, nous avons effectué une série de trempes : à l'air - à l'eau à 20°C - à l'eau à 0°C et à l'huile.

Les duretés de l'alliage après ces traitements ont été mesurées et tous les échantillons ont subi un revenu à 400°C.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

		Eau	Huile	Eau glacée	Air
trempe 1 000°C	285	317	315	283	
trempe 800°C	275	321	305	267	
Revenu 400°C	381	396	399	298	

On remarque que les duretés après trempe à l'huile sont les plus importantes par rapport à la trempe à l'eau glacée.

Nous pouvons interpréter ce phénomène par un processus d'auto-revenu au refroidissement lors de la trempe à l'huile.

5,22 - Essai de revenu sur 13 alliages industriels

Une partie des alliages a été trempée initialement à l'eau et à l'huile.

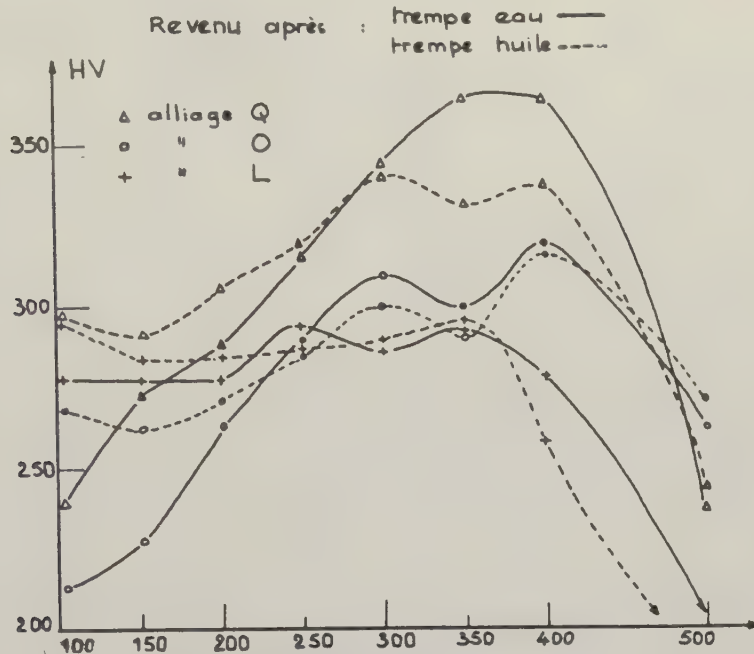
On remarque qu'aux basses températures, le durcissement après trempe à l'huile est plus important qu'après la trempe à l'eau, pour certains alliages. Le phénomène d'autorevenu est masqué ensuite par le revenu proprement dit.

soit jusqu'à 250°C pour l'alliage Q }
200°C pour l'alliage L } courbe 37
200°C pour l'alliage O }

Lorsque l'alliage contient moins de 9 % d'aluminium, la trempe à l'huile n'entraîne aucun durcissement, d'ailleurs les duretés après trempe sont alors très basses.

Après avoir tracé les courbes de dureté d'après les revenus effectués sur les 13 alliages, nous avons considéré les différences entre la dureté après trempe et la dureté après revenu à 400°C. Nous avons porté dans des diagrammes, d'une part les HV (différence de dureté entre le revenu et la trempe) en fonction de la teneur en aluminium, mais aussi en fonction de la teneur d'aluminium fictif (courbes 38 et 39).

La courbe fictive $\Delta HV = f (Al')$ est très explicite et classe en partie les alliages aptes à un durcissement notable et intéressant.



Courbe 37

La concentration en aluminium réel a aussi une importance primordiale dans la prévision du durcissement au revenu, il suffit en effet de considérer l'alliage L, cuproaluminium pour ainsi dire non allié.

Toutefois, dans tous les cas, les éléments d'addition conditionnent l'aptitude plus ou moins réelle des alliages au vieillissement. Il suffit là aussi de comparer quelques courbes de dureté après revenu, par exemple, entre les alliages O et I. L'alliage O contient plus d'aluminium que l'alliage I, mais ce dernier acquiert un durcissement plus important du fait de l'importance des éléments d'addition (courbe 40).

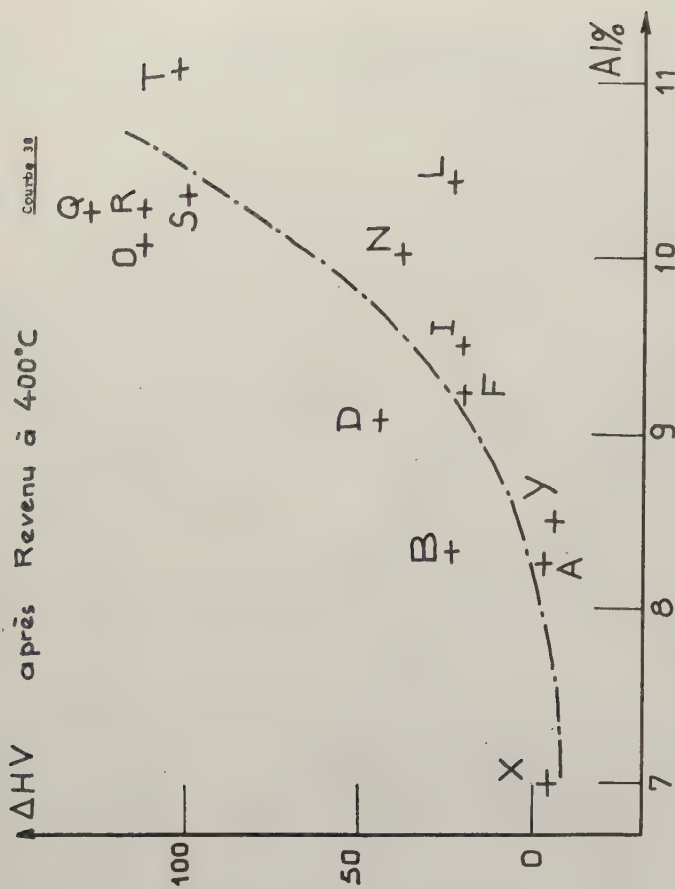
5,23 - Revenus isothermes

Le rôle des éléments d'addition et leur influence peuvent être encore mis en évidence dans les essais de revenus isothermes.

Citons par exemple un revenu effectué à 350°C après trempe à l'eau $\theta = 1\ 000^\circ\text{C}$, $t = 1\ \text{h}$ (courbe 41)

L'alliage L qui ne contient pas d'éléments d'addition et l'alliage F faiblement allié, voient leur dureté au-delà de deux heures de maintien reprendre les valeurs des duretés d'après la trempe, alors que l'alliage S conserve son intensité de durcissement.

ΔHV après Revenu à 400°C



- 78 -

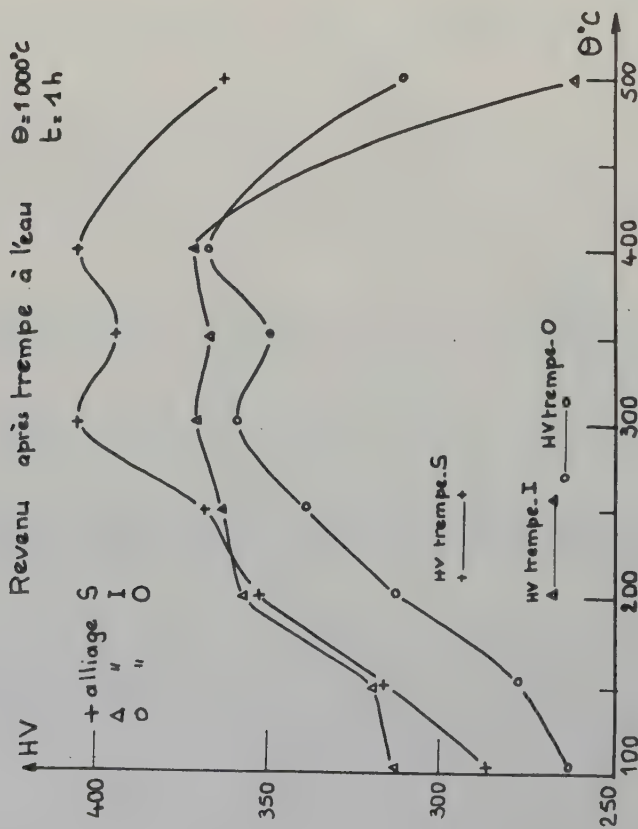
ΔHV après Revenu à 400°C

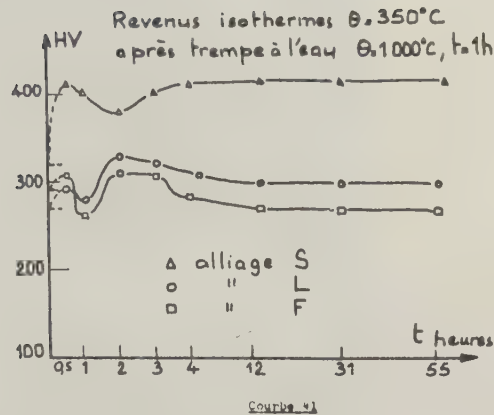


Courbe 40

$\Theta = 1000^\circ C$
 $t = 1h$

Revenu après trempe à l'eau





La fidélité du durcissement dans les alliages industriels les plus fortement alliés a été montrée à partir d'un essai isotherme sur 10 températures de revenu. Pour des températures de revenu de 100 à 450°C , le durcissement est constant pour l'alliage T par exemple (courbe 42). Pour les températures de 500 et 550°C , l'adoucissement est très rapide : 30 mn pour 500°C et, immédiatement, dès 550°C .

5,3 - OBSERVATIONS MICROGRAPHIQUES -

Les causes majeures des phénomènes de durcissement dans les cuproaluminiums du point de vue structural, sont difficilement explicables.

Dans le domaine de l'observation micrographique au revenu, les cuproaluminiums présentent un domaine varié de textures et de structures souvent inattendues.

D'après les observations nombreuses effectuées sur les divers alliages, on peut résumer en tenant compte des connaissances acquises actuellement, relatives aux structures observées :

- observation de germination de phase lenticulaire,
- observation de germination de phase par cisaillement,
- observation de germination de phase de type martensitique, à partir de structures martensitiques obtenues à l'état trempé.

Prenons l'exemple de deux alliages usuels repérés H et G, durcissables au revenu.

Après revenu, l'observation micrographique de ces alliages conduit à remarquer, dès 100°C , deux modes de germination de la phase α :

- une germination lenticulaire (Mi 63), la phase α formant des arborescences le long des joints de grains.
- germination par cisaillement (Mi 64). Ce mode de germination se traduit par l'apparition de bandes très étroites et très régulières appelées bande de Neumann.

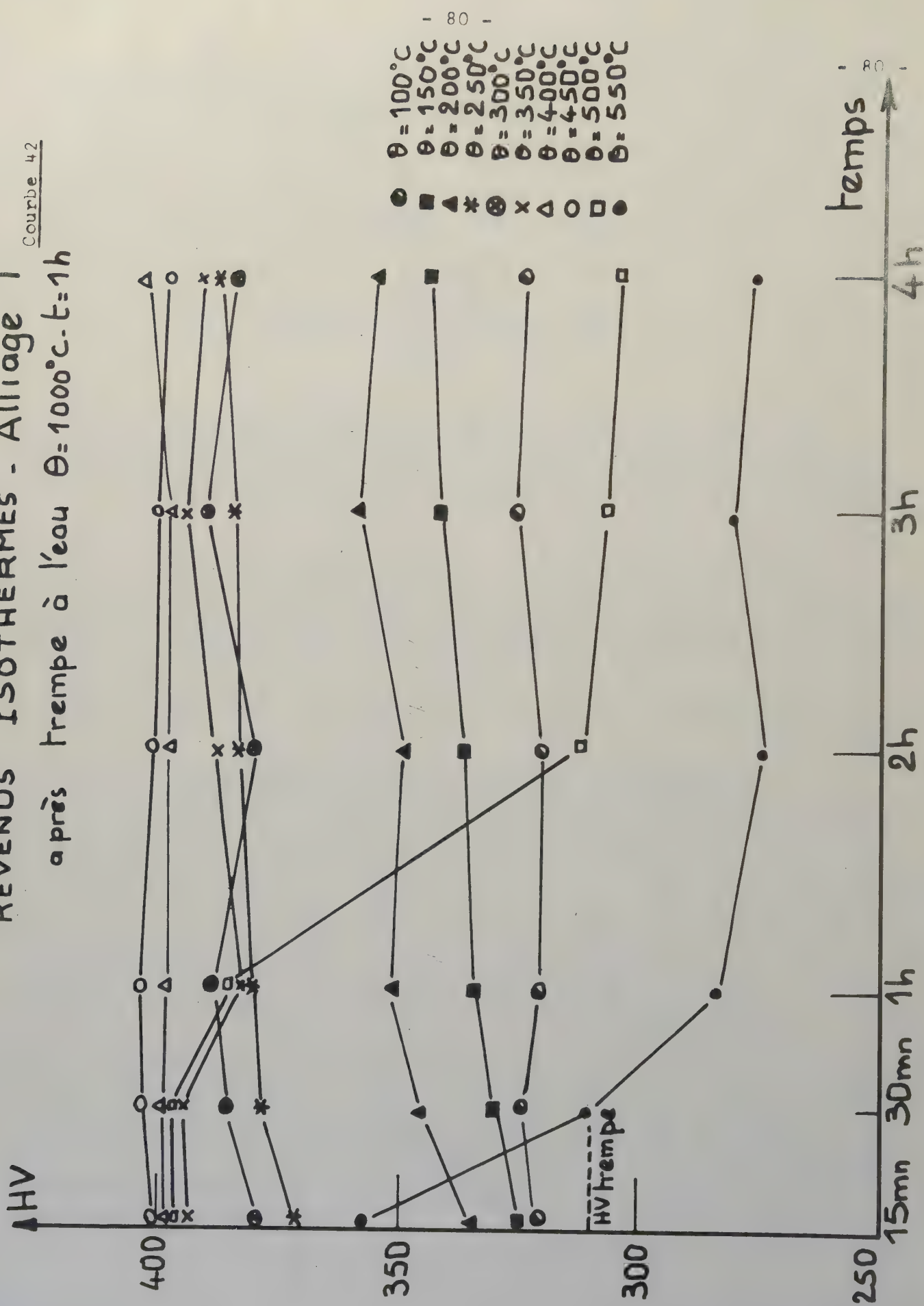
Ces bandes de Neumann ont été découvertes pour la première fois sur des météorites où leur formation serait due au choc avec la Terre.

Ces bandes de Neumann sont des figures de maillage et d'après Cahn (39), les macles fines du type bande de Neumann sont observées dans tous les cas où les contraintes dues à la macles ne sont pas relâchées

Ces macles sont par l'augmentation de température déformées thermiquement (Mi 65 et 66).

Courbe 42

après trempe à l'eau $\Theta = 1000^\circ\text{C}$ - $t = 1\text{h}$





Alliage G

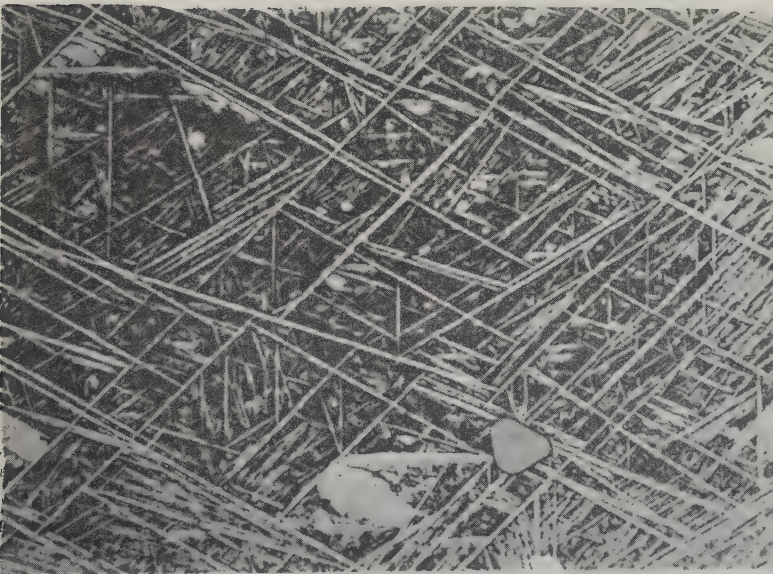
trempe $\Theta = 1\ 000^{\circ}\text{C}$ $t = 1\ \text{h}$

revenu $\Theta = 100^{\circ}\text{C}$ $t = 2\ \text{h}$

germination de la phase α
dans les joints de grains

$g = 1\ 000$

Mi 63



Alliage H

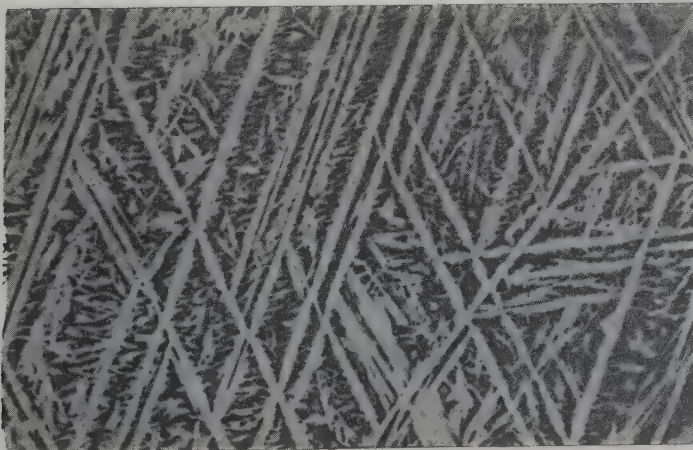
trempe $\Theta = 1\ 000^{\circ}\text{C}$ $t = 1\ \text{h}$

revenu $\Theta = 100^{\circ}\text{C}$ $t = 2\ \text{h}$

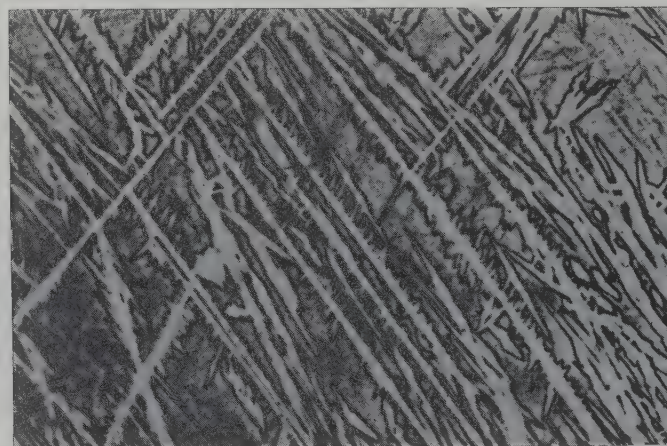
bandes de Neumann

$g = 1\ 000$

Mi 64



Alliage H Revenu $\Theta = 120^{\circ}\text{C}$ $t = 2\ \text{h}$ Mi 65



Alliage H Revenu $\Theta = 140^{\circ}\text{C}$ $t = 2\ \text{h}$ Mi 66

En effet, dans l'alliage H, dès 110°C, les contraintes en tête de macle peuvent être relâchées par déformation des bandes sécantes, c'est-à-dire un relâchement des dislocations qui les limitent. Il y a alors relâchement des contraintes par maclage répété (22). Certaines macles présentent un côté ou deux dentelés. Il semble que la macle cherche à s'élargir et que son développement soit arrêté en certains points. Ce phénomène a déjà été observé par Hull sur des cristaux très minces de ferro-silicium et par Jaoul dans le fer Armco (31).

Par ailleurs, certaines macles de type lenticulaire ont été observées (Mi 67). Ces macles pourraient être obtenues par relâchement des contraintes en tête de macle par épatement. D'après Cahn et Hall, l'épatement des macles ne s'observe effectivement que par recuit.

Pour l'alliage G au-delà de 130°C, la phase α gagne de plus en plus la matrice et s'épaissit par ailleurs aux joints des grains. Cette phase α prend des aspects plus ou moins curieux selon les températures (Mi 68 et 69).



Alliage H

Revenu $\theta = 200^\circ\text{C}$
 $t = 2 \text{ h}$

macles lenticulaires

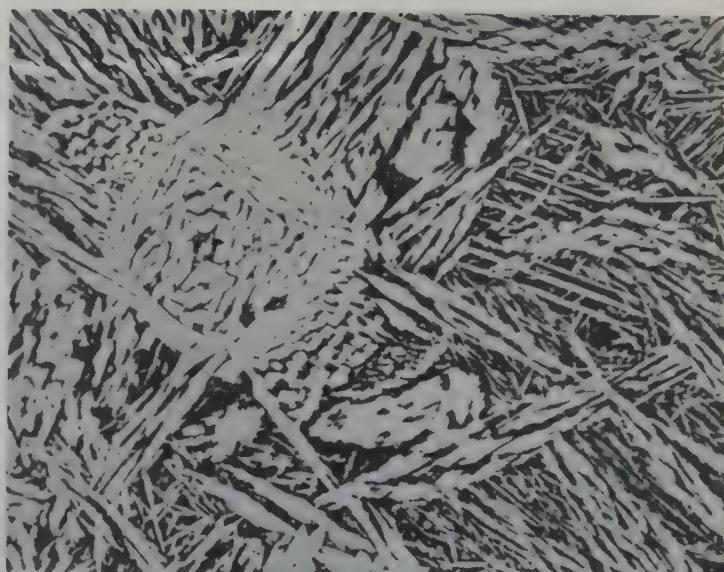
$g = 1\ 000$

Mi 67



Alliage G Revenu $\theta = 130^\circ\text{C}$ Mi 68
 $t = 2 \text{ h}$

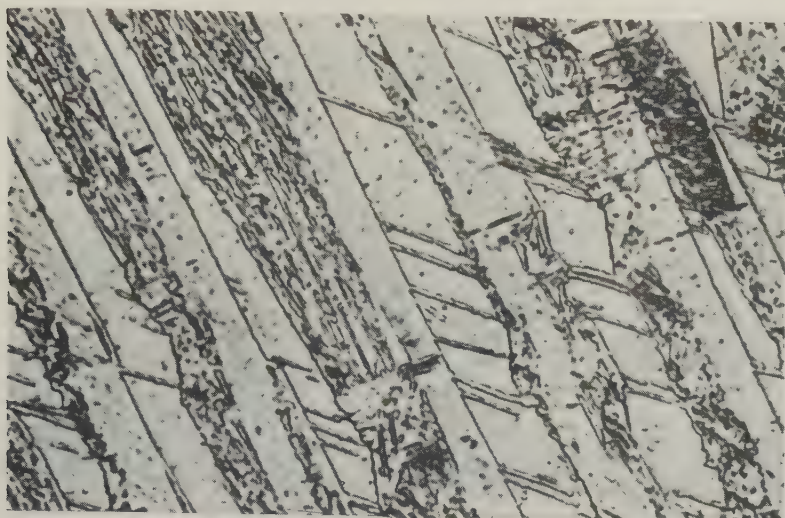
$g = 1\ 000$



Alliage G Revenu $\theta = 180^\circ\text{C}$ Mi 69
 $t = 2 \text{ h}$

$g = 1\ 000$

Nous rencontrons des germinations du type martensitique dans les alliages contenant 10 % et plus d'aluminium. Par rapport à la martensite de trempe, le revenu entraîne un réarrangement de la texture des bandes des martensites (Mi 70). D'après nos observations, nous rejoignons les travaux de Kurdjumov qui a obtenu par recuit une martensite ordonnée à partir d'une martensite désordonnée.



Alliage L

trempe 0 = 800°C

+ revenu 0 = 400°C
t = 1 h

bandes de martensite maclée

g = 1 000

Mi 70

Conclusions de ces observations micrographiques

Certes, le maclage observé dans plusieurs alliages crée des champs de contraintes pouvant entraîner un durcissement. Par ailleurs, la modification structurale de certaines martensites au revenu, comme l'a déjà souligné Kurdjumov, peut expliquer certaines variations de dureté, mais l'évolution différente du durcissement dans la comparaison des alliages ternaires et quaternaires fait plutôt songer au rôle joué par des précipitations et l'évolution de certaines phases intermédiaires.

La phase Ni-Al, par exemple, est une phase susceptible de transformation ordre-désordre, phénomène qui s'accompagne entre autres de variations de caractéristiques mécaniques. Par ailleurs, comme le fait remarquer Barret (33) le volume moyen par atome des phases intermédiaires, telles Ni-Al, est presque toujours inférieur à la valeur caractéristique des métaux purs, la contraction pouvant atteindre 15 % et étant vraisemblablement liée au comportement des atomes d'aluminium.

Ces concentrations entraîneraient des défauts dans le réseau pouvant aussi entraîner des variations de dureté des alliages.

CHAPITRE VI

-:~:-

SIMILITUDE DANS LES TRANSFORMATIONS DE PHASES ET DANS LES DIFFERENTS ASPECTS MICROGRAPHIQUES ENTRE LES ACIERS ET LES CUPROALUMINIUMS

Nous avons déjà remarqué la similitude d'aspect micrographique obtenu par recuit avec refroidissement lent des aciers et des cuproaluminiums.

Il est intéressant de vérifier si l'on peut arriver à trouver les mêmes analogies dans les divers traitements thermiques pour ces alliages cuivre-aluminium qui présentent de toute façon le caractère commun avec les aciers de former une solution solide à chaud, donnant naissance à un eutectoïde lors du refroidissement.

Pour les aciers, on note dans l'ordre décroissant des vitesses de refroidissement les constituants suivants :

- l'austenite. C'est une solution solide stable à haute température, présentant une texture polyédrique maclée, non transformée pendant le refroidissement dans le cas de certains aciers alliés contenant des éléments gammagènes.

- Martensite. C'est un constituant résultant de l'austenite et, en général, caractérisé par une texture aciculaire (Mi 71).

- Troostite. C'est un agrégat ultramicroscopique caractérisé par sa corrodabilité aux agents chimiques, supérieure à celle des autres constituants (perlite extra fine).

- Perlite. C'est l'agrégat eutectoïde résoluble au microscope optique se présentant sous deux variétés : perlite lamellaire et perlite globulaire. Cette perlite globulaire résulte, soit d'un refroidissement plus lent que celui aboutissant à la perlite lamellaire, soit de la coalescence de la perlite lamellaire par séjour prolongé à une température inférieure à la température eutectoïde, mais assez voisine.

Pour les cuproaluminiums, l'état austenitique (phase β) ne peut guère s'obtenir que par trempe à partir de l'état liquide de certains alliages spéciaux (34).

Par contre, l'état martensitique (Mi 72) se présente sous plusieurs aspects, comme nous l'avons vu, selon la teneur en aluminium.

6,1 - TRANSFORMATION PERLITIQUE -

6,11 - Aciers

Par refroidissement lent ou par trempe isotherme au voisinage de 650°C, nous obtenons une transformation austenite $\rightarrow$ perlite ($\delta \rightleftharpoons \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$), conditionnée par la formation de la cémentite Fe_3C : $3 \text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

La cémentite dans cette réaction joue le rôle de constituant directeur.

Remarquons que, conjointement, se produit la transformation structurale $\text{Fe}_\gamma \rightleftharpoons \text{Fe}_\alpha$.

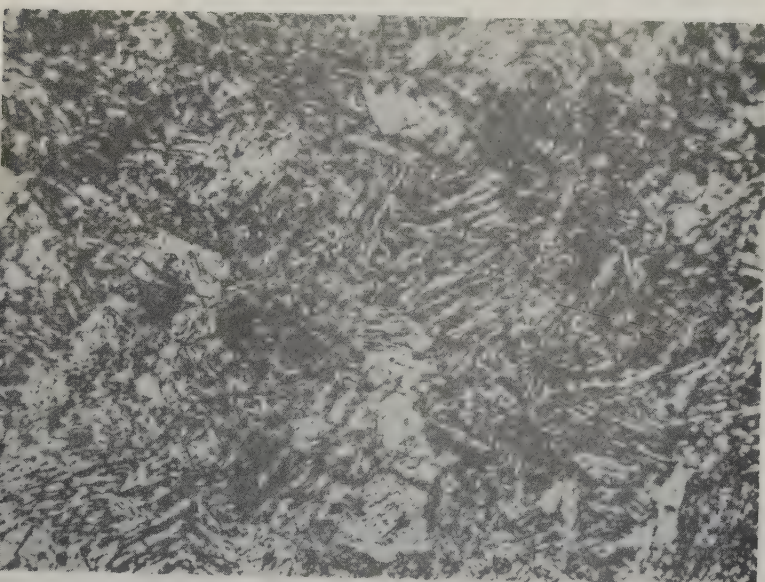


XC 38

trempe $\theta = 835^{\circ}\text{C}$
 $t = 15 \text{ min}$

$g = 1\ 000$

Mi 71

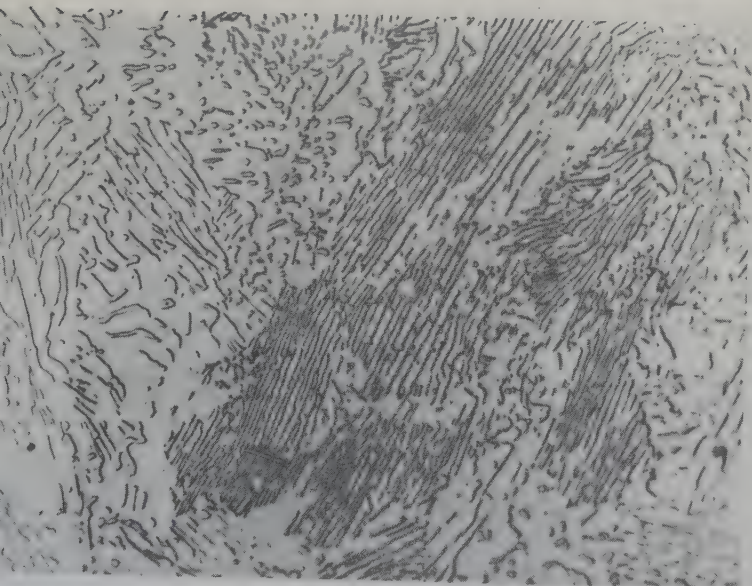


Alliage T

trempe à l'eau
 $\theta = 900^{\circ}\text{C}$
 $t = 1 \text{ h}$

$g = 1\ 000$

Mi 72

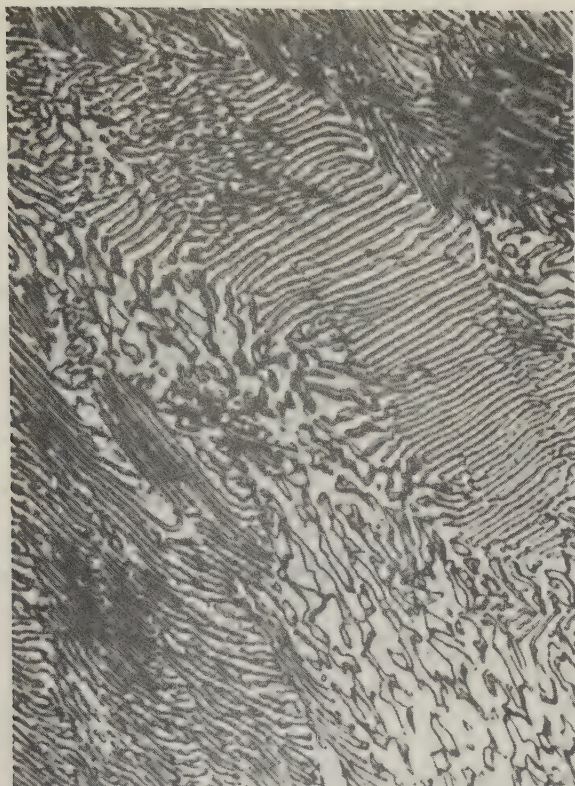


XC 80

Perlite en voie
de coalescence

$g = 1\ 000$

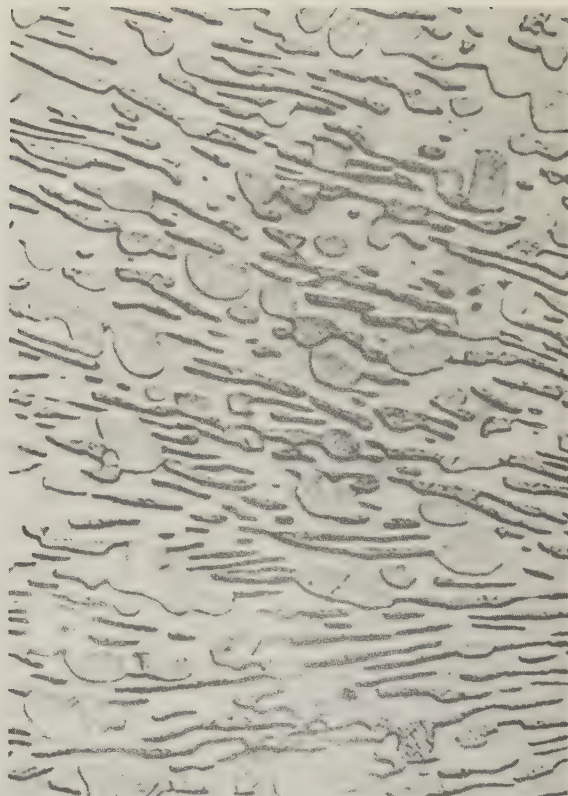
Mi 73



$g = 800$

$t = 2 \text{ h}$

Mi 74

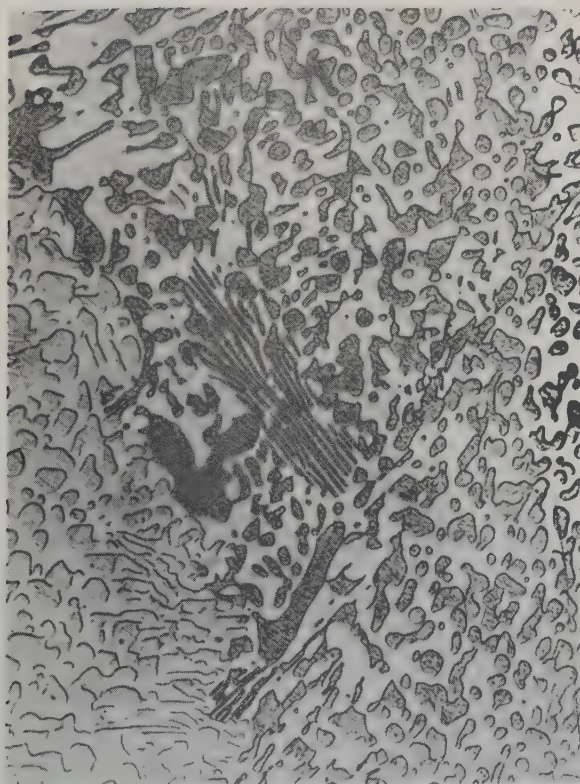


$g = 800$

$t = 10 \text{ h}$

Mi 75

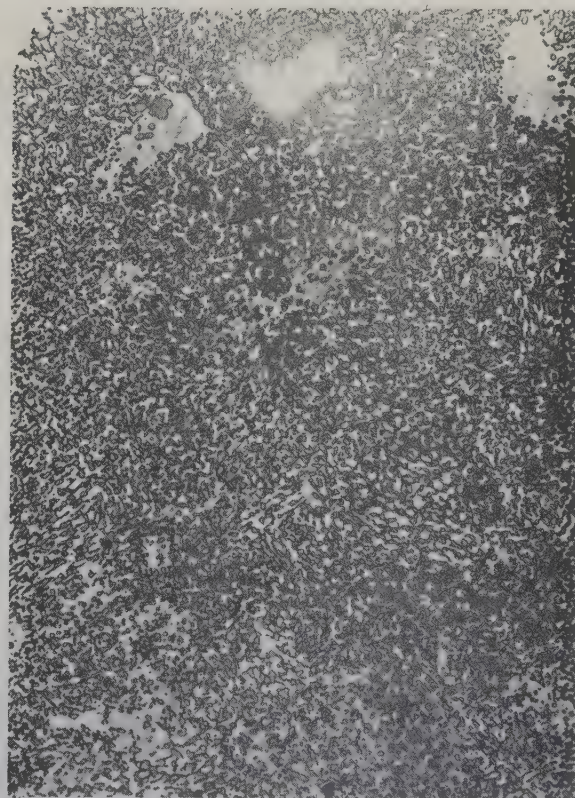
Revenu isotherme



$g = 400$

$t = 30 \text{ h}$

Mi 76



$g = 100$

$t = 60 \text{ h}$

Mi 77

6,12 - Cuproaluminiums

Par trempe isotherme au-dessous de 565°C, a lieu la réaction eutectoïde à partir de la phase désordonnée β : $\beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma_2$

Cette transformation est régie par la formation de la phase γ_2 qui joue dans ce cas le rôle de constituant directeur.

Conjointement, nous avons la transformation $\beta \rightleftharpoons \alpha$

Cette similitude entre les transformations eutectoïdes des aciers et des cuproaluminiums justifie le terme de transformation perlitique dans ces derniers alliages.

Cette similitude se confirme d'ailleurs par l'aspect des deux agrégats :

Acier : l'eutectoïde $\text{Fe } \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ présente des lamelles ou des globules de cémentite Fe_3C .

Cuproaluminium : l'eutectoïde $\alpha + \gamma_2$ présente des lamelles ou des globules de phase γ_2 .

6,2 - TRANSFORMATION BAINITIQUE -

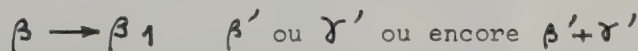
6,21 - Aciers

La bainite est obtenue par trempe isotherme à des températures allant de 450° à 250°C environ. La transformation bainitique est régie par la transformation structurale $\text{Fe } \gamma \rightarrow \text{Fe } \alpha$
CFC CC

La ferrite ou fer α est le constituant directeur de la transformation bainitique.

6,22 - Cuproaluminiums

Aux vitesses intermédiaires de refroidissement, la phase β se décompose selon un mécanisme de diffusion conjointement à un mécanisme de cisaillement pour donner un mélange de martensite et de bainite comme suit :



Ce processus est analogue à la formation de bainite des aciers.

6,3 - TRANSFORMATION MARTENSITIQUE -

6,31 - Aciers

Dans les aciers, la martensite est obtenue par un refroidissement rapide à partir du domaine austénitique.

6,32 - Cuproaluminiums

Dans les cuproaluminiums, la martensite est obtenue par un refroidissement rapide à l'air, ce qui les fait ressembler aux aciers autotremnants.

6,4 - TRANSFORMATIONS SORBITIQUES -

Dès 1920 (34), Portevin avait montré l'analogie existant entre les cuproaluminiums et les aciers, surtout en ce qui concerne l'aspect des agrégats eutectoïdes. En ce qui concerne les transformations au revenu, il établissait une différence essentielle en ce sens que le processus de revenu dans les aciers et dans les cuproaluminiums sont différents. En effet, le revenu de la martensite des aciers ne se fait pas généralement en aiguilles, comme c'est, en général, le cas dans le revenu des martensites des cuproaluminiums.

Il faut tenir compte cependant que les cuproaluminiums ont un grain beaucoup plus gros que ceux des aciers ordinaires trempés.

Remarquons toutefois que c'est dans les aciers à très gros grain que l'on obtient la séparation de la ferrite probainitique en aiguilles caractérisant la texture de Widmanstätten. On retrouve dans ce cas l'analogie de texture, cependant avec un ordre de grandeur différent.

6,5 - ESSAI DE GLOBULARISATION DE LA PHASE γ_2 DANS LES CUPROALUMINIUMS -

Dans les aciers, la texture globulaire de la cémentite n'est pas caractéristique d'un mode de décomposition déterminé. Elle peut être obtenue à partir de tous les agrégats de décomposition par coalescence (35).

Il semble en être exactement de même, en ce qui concerne la phase γ_2 des cuproaluminiums.

Un certain nombre de compositions sont favorables à la formation de textures globulaires. Leur action peut être rattachée suivant le cas :

a) soit à l'existence hypothétique de dispersions non métalliques qui favoriseraient la germination de la phase γ_2 dans le cas des cuproaluminiums.

b) soit à la formation de phases complexes entrant plus difficilement en solution, ce serait le cas ici de la phase au fer et des phases complexes au fer et au nickel.

Il suffit de se reporter, en effet, aux observations lors de l'étude (Chapitre IV) des alliages contenant environ 5 % de fer et de nickel en ce qui concerne la stabilité de la phase γ_2 au chauffage, phase γ_2 très fortement alliée dans ce cas au fer et au nickel.

La coalescence des agrégats métalliques formés de plusieurs phases est un phénomène très général : une des phases a tendance à se rassembler au sein de l'autre en une série de grains ou de globules à peu près sphériques qui, eux-mêmes, tendent à grossir et à devenir de moins en moins nombreux.



Représentation schématique du processus de coalescence des structures globulaires

Par ailleurs, lorsqu'ils sont portés pendant un temps prolongé à température élevée, mais toutefois inférieure à celle du début de transformation au chauffage, les agrégats lamellaires des aciers sont susceptibles de se modifier par coalescence de la cémentite.

Dans le but de poursuivre les similitudes de transformations de phases avec les aciers (Mi 73), nous avons vérifié la globularisation et la coalescence de la phase γ_2 des cuproaluminiums par réchauffage et maintien isotherme au-dessous de la température de début de transformation au chauffage.

6,51 - Essais - Résultats

L'essai de globularisation a été effectué sur un alliage binaire U-Al₂, de composition proche de celle de l'eutectoïde (11,86 % Al).

Au départ, l'alliage présente une structure lamellaire (Mi 3). Plusieurs échantillons de l'alliage sont portés à 580°C pendant 1 h, puis refroidis à 560°C. Au bout de 2 h de maintien à 560°C, les lamelles commencent à grossir et à se fragmenter (Mi 74). Pour 10 h de maintien à 560°C, la texture est entièrement mixte globulaire-lamellaire. Les lamelles se scindent en plusieurs tronçons, tendant individuellement vers la forme globulaire (Mi 75).

Après 30 h de maintien, certaines plages lamellaires subsistent (Mi 76). Il faut attendre 60 h de maintien pour globulariser totalement l'alliage (Mi 77).

Le refroidissement des échantillons après maintien à 560°C a été effectué à l'air.

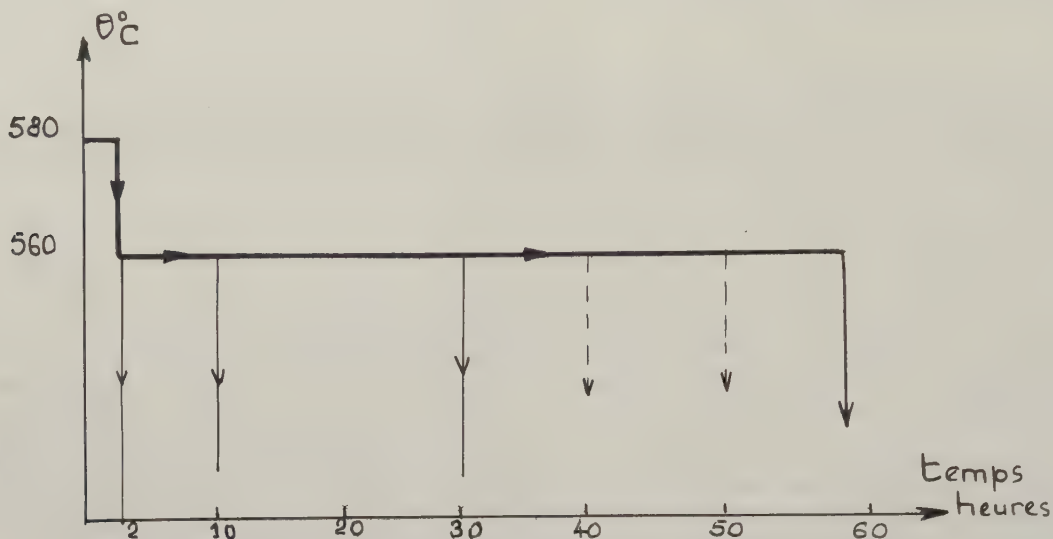


Schéma de traitement isotherme - essai de globularisation

A la suite de cet essai, on constate que si la globularisation de l'eutectoïde des cuproaluminiums est possible, elle est, par contre, beaucoup plus longue à réaliser que dans le cas de la perlite des aciers.

Nous avons remarqué toutefois en appliquant la même méthode que précédemment à diverses nuances d'alliages binaires, que le temps nécessaire à la globularisation de l'eutectoïde $\alpha + \gamma_2$ était d'autant plus long que la teneur en aluminium est importante.

Ainsi, pour les alliages contenant de 9 à 11 % d'aluminium, la globularisation totale de la phase γ_2 peut s'effectuer en 5 heures pour un U-A9 ou un U-A10 et 10 à 12 heures pour un U-A11.

CONCLUSION GENERALE -

Au cours de ce travail, nous avons tenté d'apporter quelques éclaircissements dans la connaissance complexe des structures et textures des cuproaluminiums industriels à partir de cuproaluminiums binaires, ternaires et quaternaires.

En particulier, nous avons pu vérifier l'influence des éléments d'addition sur les structures ou textures et sur les phénomènes de transformations de phases à l'échauffement et au refroidissement.

Ces phénomènes prennent une importance considérable dans le cas de la désaluminisation des alliages et dans le cas des ensembles soudés, par exemple, qui entraînent des zones à variations structurales importantes. La détermination du titre fictif en aluminium peut être alors riche d'enseignement, en ce qui concerne les transformations de phases dans certains alliages.

Nous avons pu vérifier enfin que l'aptitude des cuproaluminiums au durcissement par vieillissement est conditionnée à la fois par les concentrations en aluminium, en fer, en nickel et en manganèse.

La connaissance des nuances susceptibles de durcissement le plus important peut être déterminante dans la recherche de matériaux soumis à des efforts de frottement et d'usure.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - S. MATSUO et L. CLAREBROUGH
Short Range Order in copper-aluminium alloys
Acta Metallurgica - novembre 1963
- 2 - V. PANIN et V.P. FADIN
Temperature dependance of Short Range Order in Cu-Al solid solutions
The Physics of Metals and Metallography n° 2 1963.
- 3 - D. TANER, P. GAGE, D. MACK
Transaction of the Metallurgical Society of AIME - 203, 1228, 1955.
- 4 - R. HAYNES
Transaction of the Metallurgical Society of AIME - 215, 5, 1953.
- 5 - PASCAL
Nouveau traité de Chimie Minérale - Tome 20, 2ème fascicule, p. 890.
- 6 - HANSEN
Constitution of Binary Alloys
Mc. Graw Hill Cy , New-York 1958
- 7 - R.P. JEWET et D.J. MACK
J. Inst. Metals. 92, octobre 1963, 59-61.
- 8 - SWANN et WARLIMONT
Copper-Aluminium Martensites
Acta Metallurgica Juin 1963.
- 9 - R.G. COPE
J. Inst. of Metals - Juin 1959
- 10 - Lloyd THOMAS
J. Inst. of Metals - 1954.
- 11 - Jane JELLISON et E.P. KHER
The cooling transformations in the beta Eutectoid Alloys of the Cu-Al System
Transaction of the Metallurgical Society of AIME
septembre 1963, Vol. 233, p. 1694.
- 12 - N. NAKANISKI
Transaction Jap. Inst. Metal. 2, 1961.
- 13 - Z. NISHIYAMA et KAJUVARA
Jap. J. Appl. Phys. 1963, 478.
- 14 - G.V. KURDJUMOV, V. MIRETSKII et T. STELLETZKAYA
J. Techn. Phys. URSS, 1959, 8.
- 15 - H. WILKENS et H. WARLIMONT
Acta Metallurgica, 1963, 11, 1099.
- 16 - SMITH et LINDLIEF
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1963, 104.
- 17 - P.R. SWANN et WARLIMONT
Acta Metallurgica, 1962, 10, 903.
- 18 - P.J. MACKEN et A. SMITH
The Aluminium Bronzes
Copper Development Association - Publication n° 31, 1966.

- 19 - D. ARNAUD, R. PATON, S. WIGY, C. MASCRE
Contribution à l'étude de la désaluminisation des cuproaluminiums moulés
Mémoires Scientifiques de la Revue de la Métallurgie, n° 2, 1965.
- 20 - W.O. ALEXANDER
The constitution of the Copper-Nickel Rich Alloys.
J. Inst. Metal, 1938, 63.
- 21 - P.J. Le THOMAS, P. WEILL-COULY, P. VASSELIN
Les cuproaluminiums et la corrosion marine
Navires, Ports et Chantiers, Mai 1963.

P. WEILL-COULY
Etude de la dégradation d'un alliage soumis à la cavitation
Rapport communiqué aux journées de l'hydraulique, Juin 1958.
- 22 - FRIEDEL
Les dislocations.
- 23 - F. LE MAITRE, C. BOUCHY, A. MOREAU
Contribution à l'étude des transformations de phases dans les cuproaluminiums industriels
Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, n° 4, 1966.
- 24 - A. MOREAU, F. LE MAITRE
Contribution à l'étude potentiostatique de la désaluminisation des cuproaluminiums.
Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Octobre 1966.
- 25 - Mmes F. GAILLARD et A.R. WEIL
Etude au potentiostat de la désaluminisation de quelques nuances d'alliages cuproaluminiums
Mémoires Scientifiques de la Revue de la Métallurgie, n° 6 Juin 1964.
- 26 - A.H. COTTREL
Métallurgie Structurale Théorique
Dunod, 1955.
- 27 - C. BOUCHY
Contribution à l'étude des cinétiques des transformations de phases au cours de l'austénitisation
Thèse de Doctorat d'Etat, 13 Juin 1967.
- 28 - A. PORTEVIN et ARNOU
Sur le revenu des bronzes d'aluminium
C.R. de l'Académie des Sciences, séances du 19 février 1912.
- 29 - J. BOULDOIRE
Etude sur les bronzes d'aluminium
Revue de la Métallurgie, Juillet et Août 1927, n° 7 et 8
- 30 - MATSUDA
Sur la trempe et le revenu des laitons, bronzes et bronzes d'aluminium
Revue de la Métallurgie, n° 11, Novembre 1929.
- 31 - F. LE MAITRE, A. MOREAU, F. GOBIN
Etude de l'influence du nickel, du fer et du manganèse sur les traitements thermiques des cuproaluminiums
Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie, Octobre 1966.
Annales de l'E.N.S.M., Nantes 1^{er} trimestre 1967.

- 32 - B. JAOUL
Etude de la plasticité et application aux métaux
Dunod 1965.
- 33 - C.S. BARRET
Structure des Métaux
Dunod 1957.
- 34 - PORTEVIN
Similitude d'aspect micrographique existant aux divers états entre les
alliages fer-carbone, cuivre-étain, cuivre-zinc, cuivre-aluminium
Compte Rendu de l'Académie des Sciences, séances du 9 Août 1920.
- 35 - JOLIVET
Sur la coalescence de la cémentite dans les agrégats de décomposition
des austénites
Revue de Métallurgie, Février 1943, n° 2.

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

**MECANISMES DE LA COUPE DES METAUX,
APPLICATIONS A L'ETUDE DE L'USINABILITE DU TITANE ET DE SES ALLIAGES**

VU

Le Directeur de Thèse

F. GOBIN

VU

Le Président du Jury

Y. PIRONNEAU

VU et APPROUVE

Nantes, le 9 novembre 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences

G. BRILLOUET

